

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

GORO, Kazuo  
AKATSUKI UNION PATENT FIRM  
Midori Nagoya Bldg. 8th Floor  
22-4, Meieki 3-chome  
Nakamura-ku, Nagoya-shi, Aichi 450-  
0002  
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 26 June 2001 (26.06.01)	
Applicant's or agent's file reference Z110002NHA	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP01/03223	International filing date (day/month/year) 16 April 2001 (16.04.01)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 19 April 2000 (19.04.00)
Applicant JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
19 Apr 2000 (19.04.00)	2000-117459	JP	08 June 2001 (08.06.01)
01 Sept 2000 (01.09.00)	2000-265870	JP	08 June 2001 (08.06.01)
09 Nove 2000 (09.11.00)	2000-342359	JP	08 June 2001 (08.06.01)
01 Febr 2001 (01.02.01)	2001-25785	JP	08 June 2001 (08.06.01)
05 Apr 2001 (05.04.01)	2001-106822	JP	08 June 2001 (08.06.01)
05 Apr 2001 (05.04.01)	2001-106992	JP	08 June 2001 (08.06.01)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Taïeb Akremi  Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---



EP • US PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 Z110002NHA	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO1/03223	国際出願日 (日.月.年) 16.04.01	優先日 (日.月.年) 19.04.00
出願人(氏名又は名称) 日本電池株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

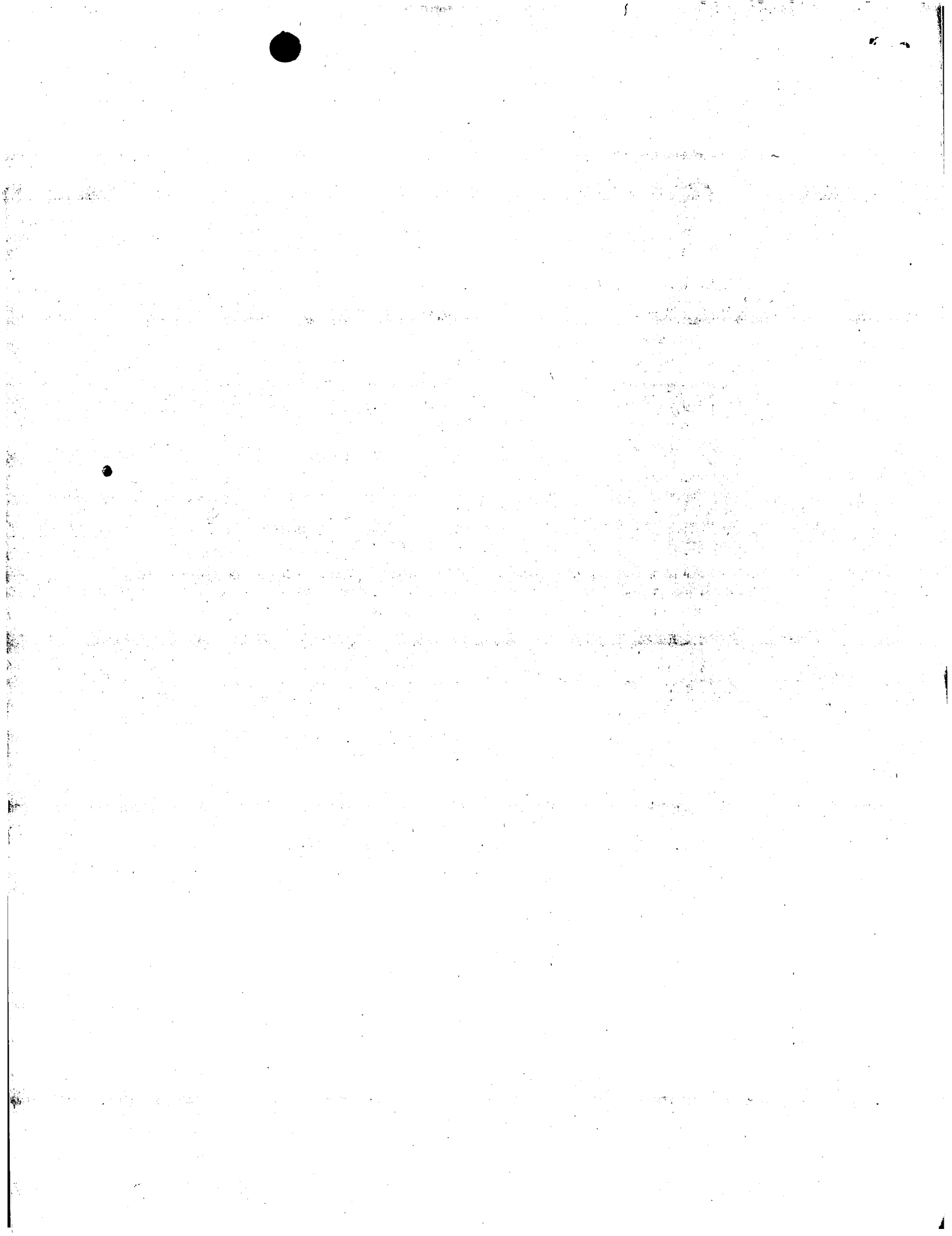
6. 要約書とともに公表される図は、

第 4 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/48, 4/02, 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/36-4/62, 10/36-10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
日本国実用新案登録公報 1996-2001年  
日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-233215, A (日本電池株式会社), 2.9月. 1998 (02.09.98) (ファミリーなし)	1-9
A	JP, 10-233212, A (株式会社豊田中央研究所), 2.9月. 1998 (02.09.98) (ファミリーなし)	1-9
A	EP, 837037, A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd), 22.4月. 1998 (22.04.98) & JP, 10-120421, A	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.06.01

国際調査報告の発送日

03.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博

4 X

9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477



## Patent Assignment Abstract of Title

**Total Assignments: 1**

**Application #:** 10009534 **Filing Dt:** 12/14/2001 **Patent #:** NONE **Issue Dt:**  
**PCT #:** NONE **Publication #:** 20020192152 **Pub Dt:** 12/19/

**Inventors:** Atsushi Funabiki, Hideo Yasuda

**Title:** Positive electrode active material for secondary cell, method for producing the same ;  
nonaqueous electrolyte secondary cell comprising the same

**Assignment: 1**

<b>Reel/Frame:</b> <u>012612/0117</u>	<b>Received:</b> 03/01/2002	<b>Recorded:</b> 12/14/2001	<b>Mailed:</b> 06/20/2002	<b>Pag:</b> 2
---------------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	------------------------------	------------------

**Conveyance:** ASSIGNMENT OF ASSIGNORS INTEREST (SEE DOCUMENT FOR DETAILS).

**Assignors:** FUNABIKI, ATSUSHI  
YASUDA, HIDEO

**Exec Dt:** 12/06/2001  
**Exec Dt:** 12/06/2001

**Assignee:** JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.  
1, INOBABA-CHO, NISHINOSHO, KISSHOIN, MINAMI-KU  
KYOTO-SHI, KYOTO, JAPAN 601-8

**Correspondent:** SUGHRUE MION, PLLC  
MARK BOLAND  
2100 PENNSYLVANIA AVENUE, N.W.  
SUITE 800  
WASHINGTON, D.C. 20037-3213

Search Results as of: 8/29/2003 1:19:08 P.M.







(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**  
published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:  
23.10.2002 Bulletin 2002/43

(51) Int Cl.7: **H01M 4/48, H01M 4/02,  
H01M 10/40**

(21) Application number: **01921848.6**

(86) International application number:  
**PCT/JP01/03223**

(22) Date of filing: **16.04.2001**

(87) International publication number:  
**WO 01/080337 (25.10.2001 Gazette 2001/43)**

(84) Designated Contracting States:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Designated Extension States:  
**AL LT LV MK RO SI**

(72) Inventors:  
• **FUNABIKI, Atsushi**  
**JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.**  
**Kyoto-shi, Kyoto 601-8520 (JP)**  
• **YASUDA, Hideo**  
**JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.**  
**Kyoto-shi, Kyoto 601-8520 (JP)**

(30) Priority: **19.04.2000 JP 2000117459**  
**01.09.2000 JP 2000265870**  
**09.11.2000 JP 2000342359**  
**01.02.2001 JP 2001025785**  
**05.04.2001 JP 2001106822**  
**05.04.2001 JP 2001106992**

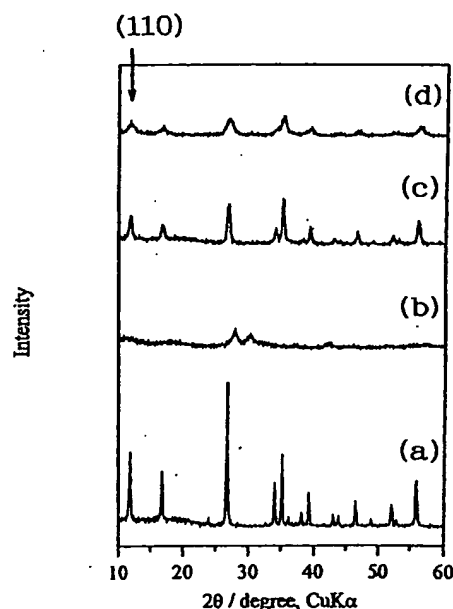
(74) Representative: **Grünecker, Kinkeldey,  
Stockmair & Schwanhäusser Anwaltssozietät**  
**Maximilianstrasse 58**  
**80538 München (DE)**

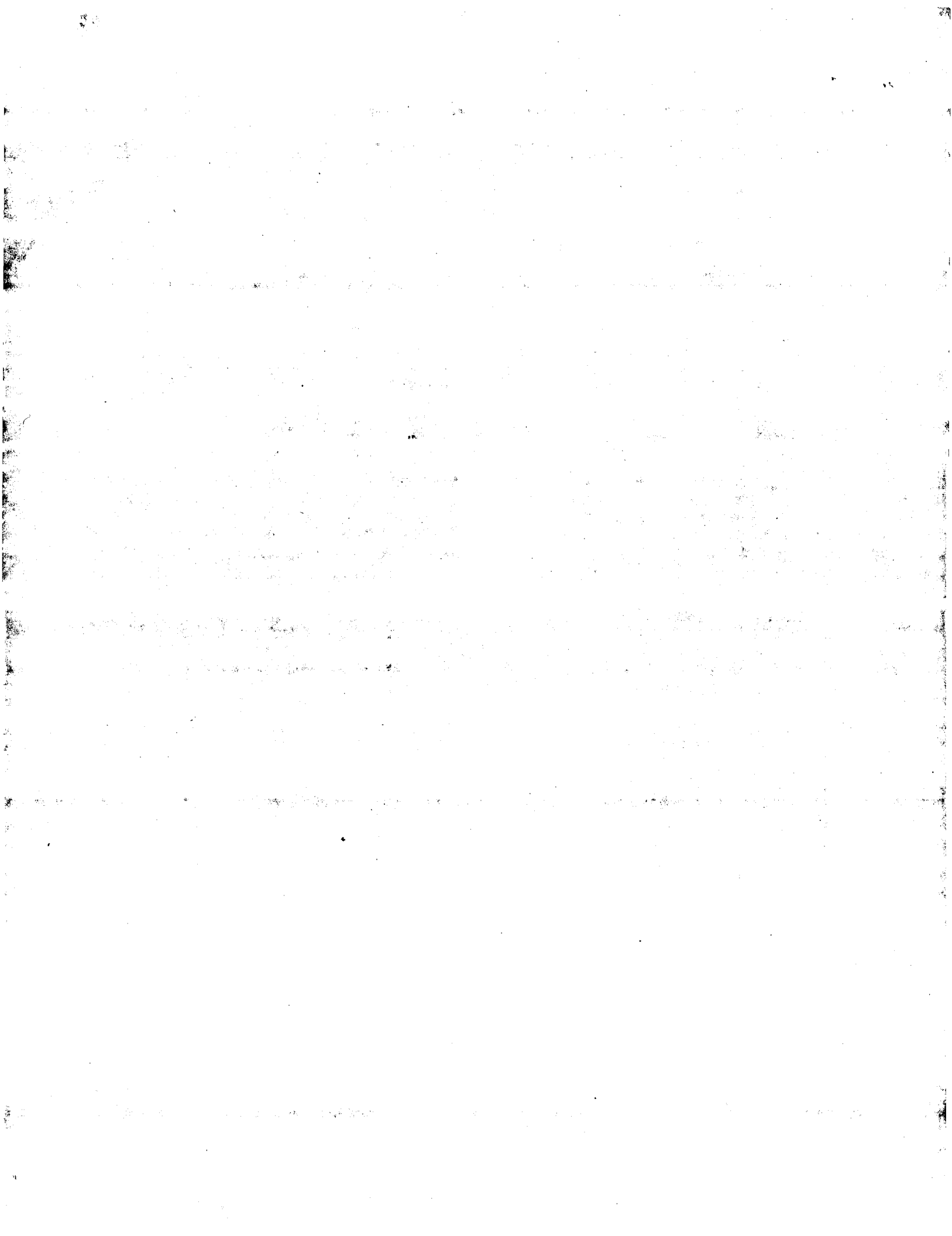
(71) Applicant: **Japan Storage Battery Co., Ltd.**  
**Kyoto-shi, Kyoto 601-8520 (JP)**

(54) **POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY CELL, METHOD FOR  
PRODUCING THE SAME AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL  
COMPRISING THE SAME**

(57) The positive active material for a secondary battery of the present invention is  $\beta$ -FeOOH containing at least one element selected from the group consisting of B, P, S, Li, Na, K, Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Pb and Sn which shows a diffraction peak from the (110) plane having a half width  $\gamma$  satisfying  $0.3^\circ < \gamma (2\theta)$  when subjected to the X-ray diffractometry with the CuK $\alpha$  ray. A non-aqueous electrolyte secondary battery comprising as a positive active material such low-crystalline  $\beta$ -FeOOH exhibits an excellent cycle life performance as compared with a non-aqueous electrolyte secondary battery comprising a high-crystalline  $\beta$ -FeOOH as a positive active material.

FIG. 4





## Description

## Technical Field

[0001] The present invention relates to a positive active material for a secondary battery, a process for the preparation thereof and a non-aqueous electrolyte secondary battery comprising the same.

## Background Art

[0002] As a positive electrode for the non-aqueous electrolyte secondary battery, there has been proposed a lithium-transition metal oxide. As negative electrodes for the non-aqueous electrolyte secondary battery, there has been proposed graphite, amorphous carbon, oxide, lithium alloy and metallic lithium. Nowadays, lithium cobaltate ( $\text{LiCoO}_2$ ) is mainly used as a positive active material. However, this active material is expensive. Accordingly, in order to cope with the expected huge consumption of non-aqueous electrolyte secondary batteries, development of less expensive positive active materials is important.

[0003] Further, from the view point of the increasing interest in environmental issues, it is quite desirable that the active material is as environmentally friendly as possible. Nowadays, compounds containing manganese, nickel or iron are under extensive studies as the positive active materials for the non-aqueous electrolyte secondary battery. Among these elements, iron is the most inexpensive and environmentally friendly material. Thus, an iron compound is very attractive as a positive active material for the next-generation non-aqueous electrolyte secondary battery.

[0004] Various iron compounds have been heretofore proposed as iron-containing positive active materials for the non-aqueous electrolyte secondary battery. Among these iron compounds, iron oxyhydroxide ( $\text{FeOOH}$ ), which is an active material delivering high capacity, has recently attracted much attention. Among several types of  $\text{FeOOH}$  with different crystalline structure,  $\beta\text{-FeOOH}$  has a relatively large size of tunnel structure of (2 x 2). It is expected that the use of  $\beta\text{-FeOOH}$  as a positive active material for the non-aqueous electrolyte secondary battery would provide good battery properties.

[0005] Amine et al. investigated the positive-electrode characteristics in the secondary lithium cells using high-crystalline  $\beta\text{-FeOOH}$  as a positive material. They reported that this active material exhibited an excellent charge-discharge characteristics at a low current density of 0.1 mA/cm<sup>2</sup> (J. Power Sources, 81-82, 221 (1999)). However, the conventional high-crystalline  $\beta\text{-FeOOH}$  has a drawback of poor cycle-life performance at a higher current density.

[0006] An object of the present invention is to provide an inexpensive and environmentally friendly non-aqueous electrolyte secondary battery by using an unknown novel iron compound as a positive active material.

## Disclosure of the Invention

[0007] The positive active material of the invention is  $\beta\text{-FeOOH}$  comprising at least one element selected from the group consisting of B, P, S, Li, Na, K, Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Pb and Sn, which shows a diffraction peak from the (110) plane having a half width  $Y$  satisfying  $0.3^\circ < Y(2\theta)$  when subjected to X-ray diffractometry with the  $\text{CuK}\alpha$  ray. Defining that a material having a half width of not greater than  $0.3^\circ$  on the (110) peak is a high-crystalline material while a material having a half width of greater than  $0.3^\circ$  on the (110) peak is an amorphous material,  $\beta\text{-FeOOH}$  of the present invention is an amorphous one. The low-crystalline  $\beta\text{-FeOOH}$  shows a good cycle-life performance as compared with the high-crystalline one. Although this phenomenon has not been clearly understood, it is considered that B, P, S, Li, Na, K, Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Pb and Sn act as a column in the active material, resulting in the stabilization of the amorphous structure. The reason why the half width  $Y$  on the (110) peak is restricted to the above defined range is that if the half width falls below this range, the active material becomes a high-crystalline compound, thus causing the poor cycle-life performance as mentioned before.

[0008] This positive active material is obtainable by adding a salt containing at least one element selected from the group consisting of B, P, S, Li, Na, K, Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Pb and Sn to an aqueous solution in which an iron salt is dissolved, and then subjecting the resulting aqueous solution to hydrolysis at a temperature of from  $40^\circ\text{C}$  to  $100^\circ\text{C}$ . The aqueous solution used for the hydrolysis is preferably an acidic aqueous solution, particularly a hydrochloric acid solution.

[0009] In the case where the iron salt is ferric chloride ( $\text{FeCl}_3$ ) and the vanadium salt is  $\text{VOSO}_4$ , when an aqueous solution containing  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{VOSO}_4$  dissolved therein at a molar ratio satisfying  $0 < (\text{VOSO}_4/\text{FeCl}_3) < 0.1$  is subjected to hydrolysis at a temperature in the range of from  $40^\circ\text{C}$  to  $100^\circ\text{C}$ , aged for 1 day or longer, filtered, rinsed, and then dried, a positive active material of the present invention involving vanadium is prepared. The reason why the molar ratio of  $\text{VOSO}_4$  to  $\text{FeCl}_3$  is restricted to the above defined range is that the molar ratio exceeding the above defined range gives a compound having a structure different from that of  $\beta\text{-FeOOH}$ .

[0010] Further, since the high-crystalline  $\beta\text{-FeOOH}$  is a needle-like crystal having a great aspect ratio, the use of this material as an active material provides a reduced contact area between the particles. Accordingly, a large amount of an electrically-conducting agent is required to improve the electrical conductivity between the particles. As a result, the density of the active material is lowered, which is disadvantageous.

[0011] On the contrary, in accordance with the



present invention which uses an amorphous  $\beta$ -FeOOH having a particle with an aspect ratio of not greater than 5, the particles can be packed densely, resulting in the improvement of the contact between the particles. Accordingly, the amount of the electrically-conducting agent to be added can be reduced, resulting in the increase in the density of the active material. Further, since the contact area between the particles is large, good contact between the particles can be maintained even if the crystal lattice of the active material expands or shrinks. When the amorphous  $\beta$ -FeOOH having such properties is used as a positive active material for a non-aqueous electrolyte secondary battery, the cycle-life performance of the resulting electrode can be remarkably improved as compared with the conventional electrode having the high-crystalline  $\beta$ -FeOOH.

[0012] The amorphous  $\beta$ -FeOOH of the present invention may be in the form of primary particle or agglomerate of primary particles as long as the aspect ratio of particles having each form is not greater than 5. As long as the aspect ratio of the agglomerate is not greater than 5, the aspect ratio of the constituent primary particles may be not smaller than 5. Specific examples of the crystal form of  $\beta$ -FeOOH of the present invention include column, cone, and rod.

[0013] The foregoing aspect ratio means the mean aspect ratio of individual particles. In some detail, 50 particles which are selected at random are observed under the microscope. The average of the aspect ratios of the individual particles thus determined is defined as the aspect ratio of active material particles. Accordingly, an active material having an aspect ratio of not greater than 5 means that the average aspect ratio of the constituent particles is not greater than 5.

[0014] The aspect ratio of individual particles indicates the degree of the slenderness of  $\beta$ -FeOOH particles, i.e., the ratio of (longer axis length/shorter axis length) of the particles. As the aspect ratio increases, the particle becomes slender. In particular, when the aspect ratio of the particle is not greater than 2, the electrode comprising the  $\beta$ -FeOOH exhibits a remarkably improved cycle-life performance.

[0015] Furthermore, the inventors made studies on the particle diameter of the amorphous  $\beta$ -FeOOH and its charge-discharge characteristics. As a result, it was found for the first time that a non-aqueous electrolyte secondary battery, comprising, as a positive active material, an amorphous  $\beta$ -FeOOH having a particle with a mode diameter of not greater than 10  $\mu\text{m}$  and showing a diffraction peak from the (110) plane having a half width  $Y$  satisfying  $0.3^\circ < Y$  (2 $\theta$ ) when subjected to X-ray diffractometry with the  $\text{CuK}\alpha$  ray exhibits an excellent cycle-life performance.

[0016] It is necessary that the mode diameter of this amorphous  $\beta$ -FeOOH particle is not greater than 10  $\mu\text{m}$ , preferably not greater than 6  $\mu\text{m}$ . The reason why the mode diameter is restricted to not greater than 10  $\mu\text{m}$  is that, when the mode diameter is greater than this range,

the active material exhibits a remarkably poor cycle-life performance. The term "mode diameter" as used herein means the maximum value on the particle-size distribution curve, i.e., the diameter of particles which are contained mostly in the powder, which is represented by  $D_{\text{mod}}$  (Kiichiro Kubo, "Fundamentals of Powder - Theory and Application", Maruzen, 1979).

[0017] The particle may be in the form of primary particle, agglomerate of primary particles or mixture thereof. The mode diameter of primary particles or their agglomerate may be not greater than 10  $\mu\text{m}$ . In the case where the positive active material of the present invention is used in a non-aqueous electrolyte secondary battery, an agglomerate is preferred as the active material rather than primary particles. The reason is that the use of an agglomerate as an active material makes it possible to reduce the amount of the electrically-conducting agent in the positive electrode, resulting in the further enhancement of the energy density of the battery.

[0018] When the amorphous  $\beta$ -FeOOH of the invention is used as a positive active material for a secondary lithium battery, the insertion/extraction of lithium occurs, resulting in the reduction of the crystallinity of the active material and a drastic change of the structure. The amorphous  $\beta$ -FeOOH of the present invention which has been charged and discharged shows new diffraction peaks at angles of about  $19^\circ$ ,  $26^\circ$  and  $32^\circ$  when subjected to X-ray diffractometry with the  $\text{CuK}\alpha$  ray. Then, the incorporation of at least one element selected from the group consisting of Li, Na, K, Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Pb and Sn in advance in the amorphous  $\beta$ -FeOOH makes it possible to improve the cycle-life performance of the battery. This is presumably because these elements act as columns in the crystal, exerting an effect of stabilizing the amorphous structure.

[0019] Further, it is necessary that the amount of the foregoing elements in the amorphous  $\beta$ -FeOOH of the invention is not smaller than 0.1 wt%. When the amount of these elements is not smaller than 0.1 wt%, the resulting cycle-life performance is remarkably improved. However, even when these elements are added in an amount exceeding the predetermined value, the improvement of the cycle-life performance is not observed. On the contrary, when the amount of these elements involved in the amorphous  $\beta$ -FeOOH increases, the discharge capacity decreases. Accordingly, the amount of these elements is preferably not smaller than 0.1 wt% but is as small as possible.

#### Brief Description of the Drawings

##### [0020]

Fig. 1 is an exploded perspective view of a non-aqueous electrolyte secondary battery.

Fig. 2 is an enlarged sectional view of a positive electrode.

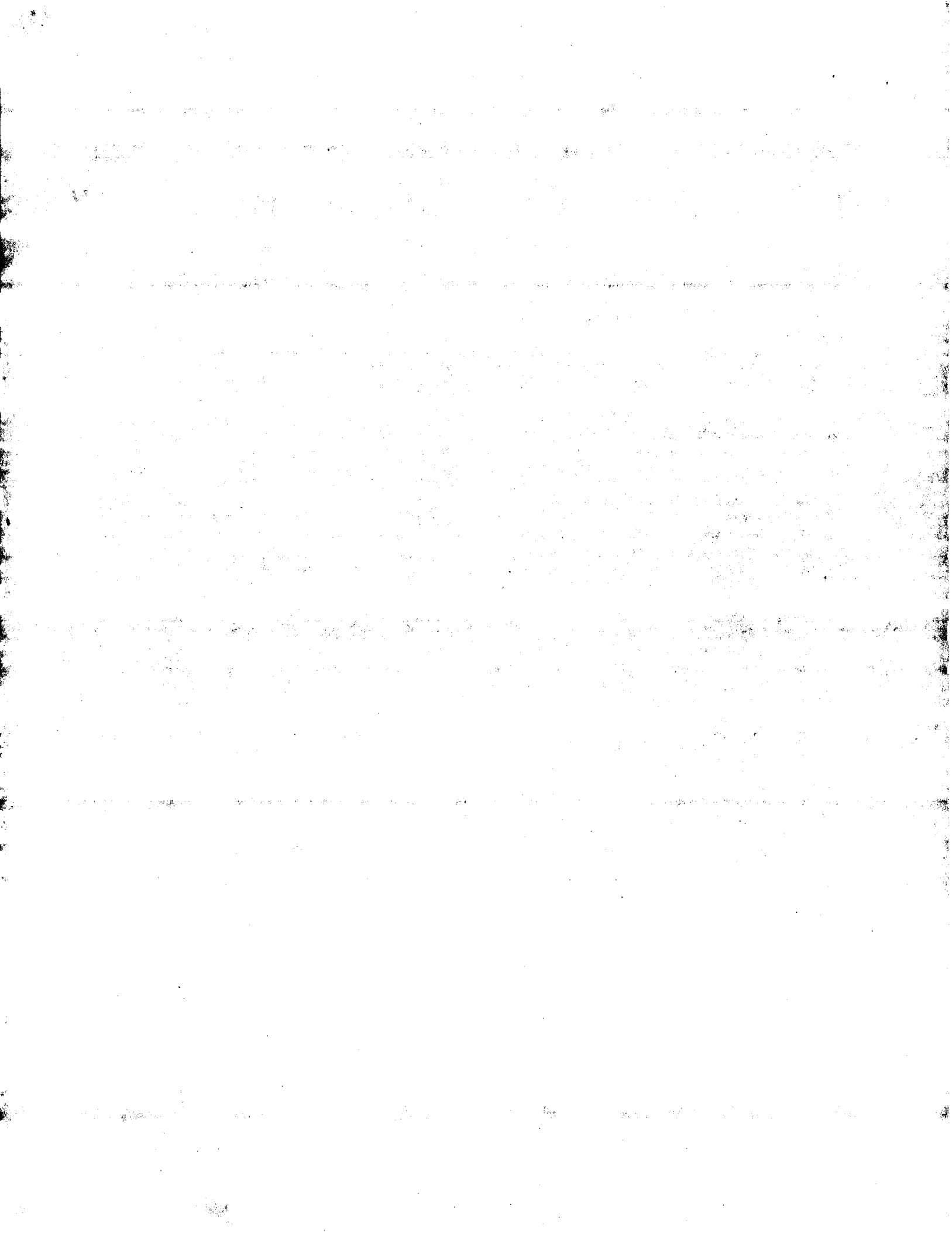


Fig. 3 is an enlarged sectional view of a negative electrode.

Fig. 4 illustrates X-ray diffraction patterns of the positive active materials used in the batteries A1 and A2 of the Examples and the comparative batteries B1 and B2.

Fig. 5 is a graph of the initial charge-discharge characteristics of the batteries A1 and A2 of the Examples and the comparative battery B1.

Fig. 6 is a graph illustrating the discharge capacity of the batteries A1 and A2 of the Examples and the comparative battery B1 at each cycle.

Fig. 7 illustrates X-ray diffraction patterns of the positive active material used in the battery A1 of the Example in the charged state (a), in the discharged state (b) and before charge and discharge (c), wherein the symbol \* indicates new diffraction peaks which appear during the charge and discharge.

Fig. 8 illustrates a X-ray diffraction pattern of the positive active material used in the battery A3 of the Example.

Fig. 9 is a scanning electron microphotograph of the positive active material used in the battery A3 of the Example.

Fig. 10 is a graph illustrating the discharge capacity of the battery A3 of the Example and the comparative battery B1 at each cycle.

Fig. 11 is a graph illustrating the relationship between the amount of the electrically-conducting agent and the discharge capacity at the 10th cycle.

Fig. 12 is a graph illustrating the relationship between the retention of the discharge capacity and the amount of Al in the particle of the positive active material.

Fig. 13 is a graph illustrating the relationship between the retention of the discharge capacity and the mode diameter of the particle of the positive active material.

#### Best Mode for Carrying Out the Invention

[0021] Preferred embodiments of the present invention will be described hereinafter.

[0022] An example of the process for the preparation of an amorphous  $\beta$ -FeOOH of the present invention is explained as follows. It is obtained by adding a salt containing at least one element selected from the group consisting of B, P, S, Li, Na, K, Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Pb and Sn to an aqueous solution in which an iron salt dissolved, and subjecting the resulting solution to hydrolysis at a temperature of from 40°C to 100°C. The aqueous solution used for the hydrolysis is preferably an acidic aqueous solution, particularly a hydrochloric acid solution. As the salt to be added, a sulfate is particularly preferred. The reason why a sulfate is particularly preferred is that the use of a sulfate makes it possible to remarkably enhance the yield. It is

preferred that the product obtained by the hydrolysis is aged for 1 day or longer, filtered, rinsed, and dried. This preparation process is extremely simple and very excellent as an industrial process.

[0023] Examples of the iron salt to be used in the process for the preparation of the positive active material of the present invention include FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeBr<sub>2</sub>, FeBr<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, FePO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, and (NH<sub>4</sub>)Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Examples of the salt containing B, P, S, Li, Na, K, Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Pb, or Sn include NaBO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, NaB<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>10</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>8</sub>O<sub>13</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, NaBr, NaBrO<sub>3</sub>, NaCl, NaClO<sub>3</sub>, NaI, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaPO<sub>3</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, LiBr, LiCl, LiI, LiNO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S, NaOH, KBr, KBrO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, KCl, KI, KNO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, KOH, K<sub>2</sub>S, MgBr<sub>2</sub>, Mg(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgI<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, CaBr<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CaI<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ScCl<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, TiBr<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, TiOSO<sub>4</sub>, VOCl<sub>3</sub>, VOSO<sub>4</sub>, CrBr<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, MnBr<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MnSO<sub>4</sub>, CoBr<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, CoI<sub>2</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CoSO<sub>4</sub>, NiBr<sub>2</sub>, Ni(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, NiI<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NiSO<sub>4</sub>, CuBr<sub>2</sub>, Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, ZnI<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, ZrI<sub>4</sub>, ZrOCl<sub>2</sub>, Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, SnBr<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub>, SnF<sub>2</sub>, SnF<sub>4</sub>, and SnSO<sub>4</sub>. These salts may be used in the form of a hydrate and may be used singly, or two or more of these salts may be used in admixture.

[0024] When the positive active material of the present invention is used to form a non-aqueous electrolyte secondary battery, structures as shown in Figs. 1 to 3 may be used. That is, a positive electrode 10 and a negative electrode 20 are spirally wound with a separator 30 of a nonwoven polyethylene fabric therebetween. The spirally laminated electrode element 40 thus obtained is inserted in a battery case 41. The battery case 41 comprises a negative electrode case 42 in the form of cylindrical vessel, and the opening of the cylindrical vessel is closed by a positive electrode cap 43. Though not shown, the interior of the battery case is filled with a liquid non-aqueous electrolyte.

[0025] The aforementioned positive electrode 10 has a structure comprising a positive-electrode composite 12 retained on both sides of a current collector 11 of an aluminum foil having a thickness of, for example, 20  $\mu$ m as shown in Fig. 2. The positive electrode 10 is obtained by adding, for example, a binder or electrically-conducting agent, etc., to a positive active material of the present invention, spreading the resulting paste on both sides of the current collector 11, drying the coated material, and then pressing the dried material. The positive electrode 10 is then cut into a belt having a predetermined width before use. On the other hand, as shown in Fig. 3, the foregoing negative electrode 20 has a structure comprising a negative-electrode composite 22 retained on both sides of a current collector 21 of, e.g.,





a copper foil. The negative electrode 20 is obtained by mixing a negative active material with a binder, spreading the resulting past on both sides of the current collector 21, drying the coated material, and then pressing the dried material. The negative electrode 20 is then cut into a belt having a predetermined width before use. The belt-shaped positive and negative electrodes are spirally wound with the foregoing separator 30 therebetween.

[0026] As the negative material to be used in the non-aqueous electrolyte secondary battery of the present invention, there may be used a material capable of inserting and extracting lithium ion and/or metallic lithium. Examples of the material capable of inserting and extracting lithium ion include graphites, amorphous carbons, oxides, nitrides, and lithium alloys. Examples of the lithium alloys include alloys of lithium and metals such as aluminum, zinc, bismuth, cadmium, antimony, silicon, lead, and tin.

[0027] The non-aqueous electrolyte to be used in the non-aqueous electrolyte secondary battery of the present invention may be in the form of any of a non-aqueous electrolytic solution, a polymer electrolyte and a solid electrolyte. Examples of the solvent to be used in the non-aqueous electrolytic solution include polar solvents such as ethylene carbonate, propylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, methyl ethylene carbonate,  $\gamma$ -butyrolactone, sulfolan, dimethyl sulfoxide, acetonitrile, dimethylformamide, dimethylacetamide, 1,2-dimethoxyethane, 1,2-diethoxyethane, tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, dioxolane and methyl acetate, and mixture thereof. Examples of the solute to be dissolved in the solvent include salts such as  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{Li}(\text{COCF}_3)_2$  and  $\text{Li}(\text{COCF}_2\text{CF}_3)_2$ , and mixture thereof.

[0028] The non-aqueous electrolyte secondary cell comprising an amorphous  $\beta$ -FeOOH as a positive active material will be further described in the following Examples.

#### [Example 1]

[0029] 0.1 mole of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and 0.0066 mole of  $\text{TiBr}_4$  were together dissolved in  $1 \text{ dm}^3$  of water at a temperature of  $25^\circ\text{C}$ . Subsequently, this solution was heated at a rate as low as about  $10^\circ\text{C}/\text{h}$ , and then kept at a temperature of  $85^\circ\text{C}$  for 2 days. The resulting precipitate was filtrated, thoroughly washed with distilled water, and then dried at a temperature of  $80^\circ\text{C}$  to obtain a positive active material of the present invention.

[0030] Subsequently, to 75 weight percent of the foregoing positive active material were added 20 weight percent of acetylene black and 5 weight percent of poly(vinylidene fluoride) (PVDF). The mixture was then mixed with N-methyl-2-pyrrolidone in a wet process to form a slurry. The slurry thus obtained was then spread on both sides of an aluminum mesh as a current collector. The electrode thus obtained was then dried at a temperature

of  $80^\circ\text{C}$ . Further, the electrode was pressed at  $1 \text{ t}/\text{cm}^2$ , and then dried *in vacuo* at a temperature of  $100^\circ\text{C}$  to prepare a positive electrode having a size of  $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ .

[0031] Finally, the foregoing positive electrode was used to prepare a cell (A1) of this Example comprising a positive active material of the present invention. The flooded-type cell comprises metallic lithium as a negative electrode and a 1 : 1 (by volume) mixture of ethylene carbonate and dimethyl carbonate having  $1 \text{ mol/l}$  of  $\text{LiClO}_4$  dissolved therein as a non-aqueous electrolytic solution.

#### [Example 2]

[0032] 0.1 mole of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and 0.0033 mole of  $\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  were together dissolved in  $1 \text{ dm}^3$  of water at a temperature of  $25^\circ\text{C}$ . Subsequently, this aqueous solution was heated at a rate as low as  $10^\circ\text{C}/\text{h}$ , and then kept at a temperature of  $80^\circ\text{C}$  for 2 days. The resulting precipitate was filtrated, thoroughly washed with distilled water, and then dried at a temperature of  $80^\circ\text{C}$  to obtain a positive active material of the present invention.

[0033] Finally, a cell (A2) of this Example was prepared in the same manner as in Example 1 except that the foregoing positive active material was used.

#### [Comparative Example 1]

[0034] 0.1 mole of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  were dissolved in  $1 \text{ dm}^3$  of water at a temperature of  $25^\circ\text{C}$ . Subsequently, this aqueous solution was heated at a rate as low as  $10^\circ\text{C}/\text{h}$ , and then kept at a temperature of  $60^\circ\text{C}$  for 2 days. The resulting precipitate was filtrated, thoroughly washed with distilled water, and then dried at a temperature of  $80^\circ\text{C}$  to obtain a positive active material.

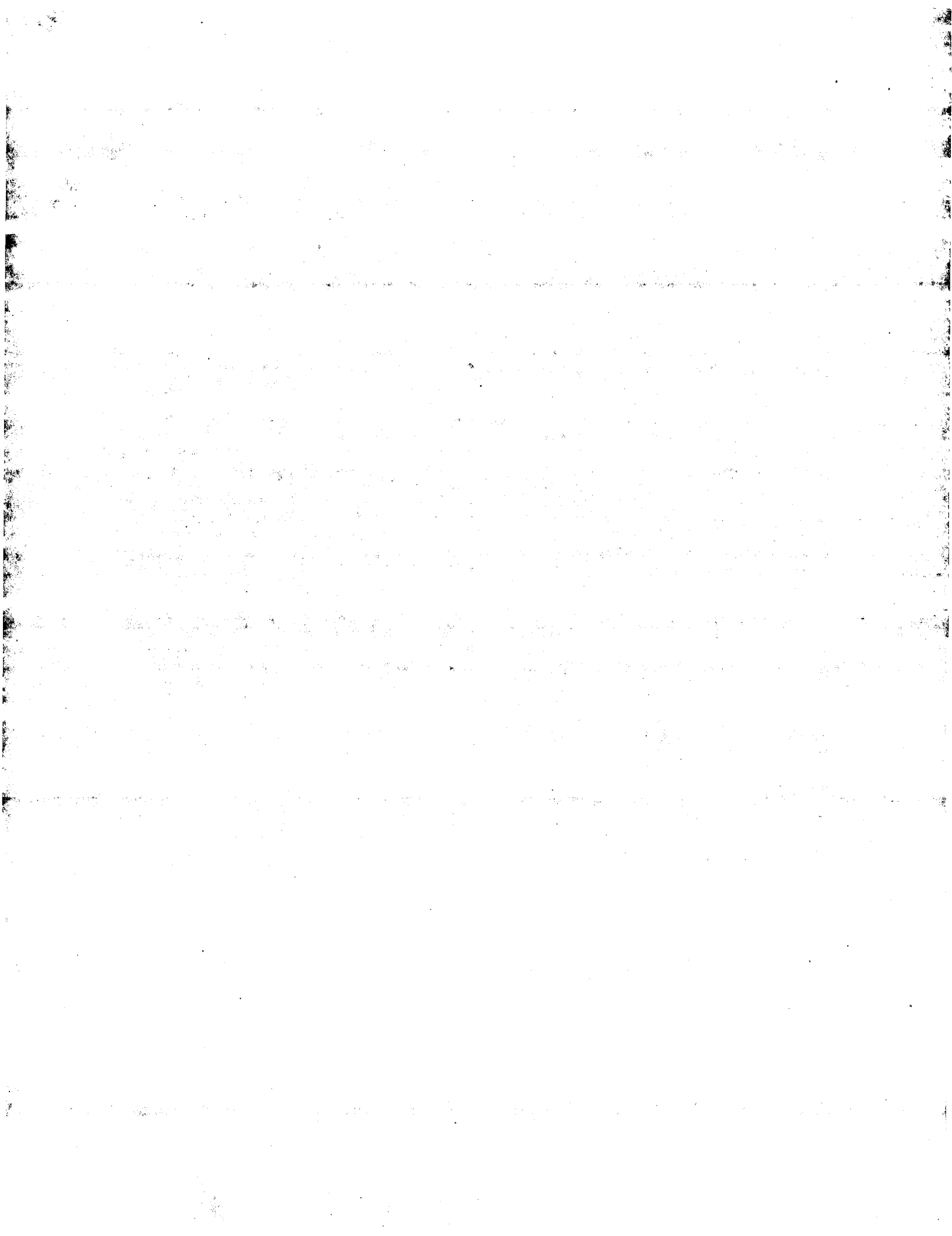
[0035] Finally, a comparative cell (B1) was prepared in the same manner as in Example 1 except that the foregoing positive active material was used.

#### [Comparative Example 2]

[0036] 0.1 mole of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and 0.012 mole of  $\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  were together dissolved in  $1 \text{ dm}^3$  of water at a temperature of  $25^\circ\text{C}$ . Subsequently, this aqueous solution was heated at a rate as low as  $10^\circ\text{C}/\text{h}$ , and then kept at a temperature of  $70^\circ\text{C}$  for 2 days. The resulting precipitate was filtrated, thoroughly washed with distilled water, and then dried at a temperature of  $80^\circ\text{C}$  to obtain a positive active material.

[0037] Finally, a comparative cell (B2) was prepared in the same manner as in Example 1 except that the foregoing positive active material was used.

[0038] Figs. 4A, B, C and D indicate X-ray diffraction patterns (the  $\text{CuK}\alpha$  ray) of the positive active materials used in the comparative cells B1 and B2 and the cells A1 and A2 of the present invention, respectively. From the position of the diffraction peaks, it was found that the



active materials used in the cells A1 and A2 of the Examples and the comparative cell B1 were  $\beta$ -FeOOH. On the other hand, the active material used in the comparative cell B2 was found to have a structure quite different from that of  $\beta$ -FeOOH.

[0039] The ICP spectroscopy revealed that the positive active material used in the cell A1 and that used in the cell A2 of the Examples contained about 3 wt% of Ti and V, respectively. On the other hand, the positive active material used in the comparative cell B2 was found to contain about 25 wt% of V.

[0040] Comparing the cell A2 of the Example with the comparative cell B2, the active material used in the former cell was obtained under the condition of  $\text{VOSO}_4/\text{FeCl}_3$  (molar ratio)  $< 0.1$  while the active material used in the latter cell was synthesized under the condition of  $\text{VOSO}_4/\text{FeCl}_3$  (molar ratio)  $> 0.1$ . It was thus found that the hydrolysis of an aqueous solution in which  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{VOSO}_4$  are dissolved at a molar ratio satisfying  $0 < (\text{VOSO}_4/\text{FeCl}_3) < 0.1$  makes it possible to obtain an amorphous  $\beta$ -FeOOH of the present invention.

[0041] The values of the half width of a diffraction peak from the (110) plane for the active materials used in the cells A1 and A2 of the Examples and the comparative cell B1 were about  $0.5^\circ$ ,  $1.2^\circ$ , and  $0.2^\circ$ , respectively. It was thus found that the positive active materials used in the cells A1 and A2 of the Examples and the active material used in the comparative cell B1 were amorphous  $\beta$ -FeOOH and high-crystalline  $\beta$ -FeOOH, respectively.

#### [Charge-discharge characteristics]

[0042] The cells A1 and A2 of the Examples and the comparative cells B1 and B2 thus prepared were each subjected to the 10-cycle charge-discharge test at a constant current. The termination voltages for the charge and discharge were 4.3 V and 1.6 V, respectively.

[0043] Fig. 5 illustrates the initial charge-discharge characteristics of the cells of the Examples and the comparative cells. Fig. 6 illustrates the discharge capacity of the cells of the Examples and the comparative cells at each cycle. In these Figs., the symbols  $\bullet$ ,  $\blacktriangle$ , and  $\square$  indicate the characteristics of the cell A1 of the Example, the cell A2 of the Example, and the Comparative cell B1, respectively. The discharge capacity herein is represented by electricity per 1 g of the positive active material (mAh/g).

[0044] Fig. 5 illustrates the initial charge-discharge characteristics of the cells of the Examples and the comparative cells. The current was  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ . The cells of the Examples exhibit the higher charge and discharge capacities as compared with the comparative cells, indicating that the cells of the Examples provide the better charge-discharge characteristics.

[0045] Fig. 6 illustrates the discharge capacity of the cells of the Examples and the comparative cells at each

cycle. The current was  $0.2 \text{ mA/cm}^2$ . It was apparent that the cells of the Examples show the better cycle-life performance than the comparative cells.

[0046] The cell A1 of the Example was charged at 4.3 V and discharged at 1.6 V, and then disassembled. The positive active material used was then subjected to X-ray diffractometry. The X-ray diffraction patterns of the products after charge and discharge are shown in Figs. 7A and B, respectively. The X-ray diffraction pattern of the active material used in the cell A1 of the Example before charge and discharge is shown in Fig. 7C. Comparing Figs. 7A, B with Fig. 7C, it can be seen that, after charge and discharge, the intensity of the diffraction peaks of the active material is remarkably lowered and that new diffraction peaks appear at the angles of about  $19^\circ$ ,  $26^\circ$  and  $32^\circ$ . Furthermore, Fig. 7B shows that new diffraction peaks appear at the angles of about  $43^\circ$  and  $63^\circ$  for the cell in the discharged state. From these results, it was found that when an amorphous  $\beta$ -FeOOH is used as a positive active material of the present invention for the secondary lithium cell, the insertion/extraction of lithium occurs, which further lowers the crystallinity of the  $\beta$ -FeOOH and hence causes a drastic change of its structure. The high-intensity peaks observed at the angles of about  $38^\circ$ ,  $45^\circ$  and  $65^\circ$  in Figs. 7A and B are attributed to aluminum used as a current collector.

#### [Example 3]

[0047] 0.1 mole of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and 0.1 mole of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  were together dissolved in  $1 \text{ dm}^3$  of water at a temperature of  $25^\circ\text{C}$ . Subsequently, this solution was heated at a rate as low as  $10^\circ\text{C/h}$ , and then kept at a temperature of  $80^\circ\text{C}$  for 2 days. The resulting precipitate was filtrated, thoroughly washed with distilled water, and then dried at a temperature of  $80^\circ\text{C}$  to obtain a positive active material of the present invention.

[0048] Finally, a positive electrode and a cell (A3) of this Example were prepared in the same manner as in Example 1 except that the amount of the foregoing positive active material, acetylene black and PVdF used were 70 weight percent, 20 weight percent and 10 weight percent, respectively.

#### [Example 4]

[0049] A positive active material of the present invention was obtained in the same manner as in Example 3. Subsequently, a positive electrode and a cell (A4) of this Example were prepared in the same manner as in Example 1 except that the amount of the foregoing positive active material, acetylene black and PVdF used were 75 weight percent, 15 weight percent and 10 weight percent, respectively.



## [Example 5]

[0050] A positive active material of the present invention was obtained in the same manner as in Example 3. Subsequently, a positive electrode and a cell (A5) of this Example were prepared in the same manner as in Example 1 except that the amount of the foregoing positive active material, acetylene black and PVdF used were 80 weight percent, 10 weight percent and 10 weight percent, respectively.

## [Example 6]

[0051] 0.1 mole of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and 0.033 mole of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  were together dissolved in 1 dm<sup>3</sup> of water at a temperature of 25°C. Subsequently, this solution was heated at a rate as low as 10°C/h, and then kept at a temperature of 80°C for 2 days. The resulting precipitate was filtrated, thoroughly washed with distilled water, and then dried at a temperature of 80°C to obtain a positive active material of the present invention.

[0052] Finally, a positive electrode and a cell (A6) of this Example were prepared in the same manner as in Example 1 except that the amount of the foregoing positive active material, acetylene black and PVdF used were 80 weight percent, 10 weight percent and 10 weight percent, respectively.

## [Example 7]

[0053] 0.1 mole of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and 0.04 mole of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  were together dissolved in 1 dm<sup>3</sup> of water at a temperature of 25°C. Subsequently, this solution was heated at a rate as low as 10°C/h, and then kept at a temperature of 80°C for 2 days. The resulting precipitate was filtrated, thoroughly washed with distilled water, and then dried at a temperature of 80°C to obtain a positive active material of the present invention.

[0054] Finally, a positive electrode and a cell (A7) of this Example were prepared in the same manner as in Example 1 except that the amount of the foregoing positive active material, acetylene black and PVdF used were 80 weight percent, 10 weight percent and 10 weight percent, respectively.

## [Example 8]

[0055] 0.1 mole of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and 0.05 mole of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  were together dissolved in 1 dm<sup>3</sup> of water at a temperature of 25°C. Subsequently, this solution was heated at a rate as low as 10°C/h, and then kept at a temperature of 85°C for 2 days. The resulting precipitate was filtrated, thoroughly washed with distilled water, and then dried at a temperature of 80°C to obtain a positive active material of the invention.

[0056] Finally, a positive electrode and a cell (A8) of this Example were prepared in the same manner as in Example 1 except that the amount of the foregoing pos-

itive active material, acetylene black and PVdF used were 80 weight percent, 10 weight percent and 10 weight percent, respectively.

## [Comparative Example 3]

[0057] A positive active material was obtained in the same manner as in Comparative Example 1. Subsequently, a positive electrode and a comparative cell (B3) were prepared in the same manner as in Example 1 except that the amount of the foregoing positive active material, acetylene black and PVdF used were 70 weight percent, 20 weight percent and 10 weight percent, respectively.

## [Comparative Example 4]

[0058] A positive active material was obtained in the same manner as in Comparative Example 1. Subsequently, a positive electrode and a comparative cell (B4) were prepared in the same manner as in Example 1 except that the amount of the foregoing positive active material, acetylene black and PVdF used were 75 weight percent, 15 weight percent and 10 weight percent, respectively.

## [Comparative Example 5]

[0059] A positive active material was obtained in the same manner as in Comparative Example 1. Subsequently, a positive electrode and a comparative cell (B5) were prepared in the same manner as in Example 1 except that the amount of the foregoing positive active material, acetylene black and PVdF used were 80 weight percent, 10 weight percent and 10 weight percent, respectively.

## [Comparative Example 6]

[0060] 0.1 mole of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and 0.02 mole of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  were together dissolved in 1 dm<sup>3</sup> of water at a temperature of 25°C. Subsequently, this solution was heated at a rate as low as 10°C/h, and then kept at a temperature of 80°C for 2 days. The resulting precipitate was filtrated, thoroughly washed with distilled water, and then dried at a temperature of 80°C to obtain a positive active material.

[0061] Finally, a positive electrode and a comparative cell (B6) were prepared in the same manner as in Example 1 except that the amount of the foregoing positive active material, acetylene black and PVdF used were 80 weight percent, 10 weight percent and 10 weight percent, respectively.

## [Comparative Example 7]

[0062] 0.1 mole of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and 0.025 mole of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  were together dissolved in 1 dm<sup>3</sup> of water



at a temperature of 25°C. Subsequently, this solution was heated at a rate as low as 10°C/h, and then kept at a temperature of 80°C for 2 days. The resulting precipitate was filtrated, thoroughly washed with distilled water, and then dried at a temperature of 80°C to obtain a positive active material.

[0063] Finally, a positive electrode and a comparative cell (B7) were prepared in the same manner as in Example 1 except that the amount of the foregoing positive active material, acetylene black and PVdF used were 80 weight percent, 10 weight percent and 10 weight percent, respectively.

[0064] Fig. 8 shows the X-ray diffraction pattern (the CuK $\alpha$  ray) of the positive active material used in the cell A3 of the Example. From the position of the diffraction peaks in Fig. 8, the active material used in the cell A3 of the Example was found to be  $\beta$ -FeOOH. The half width of the diffraction peak from the (110) plane for the active material used in the cell A3 was about 0.7°. These results indicate that the positive active material used in the cell A3 of the Example was an amorphous  $\beta$ -FeOOH. As previously mentioned, the active material used in the comparative cell B3 is a high-crystalline  $\beta$ -FeOOH.

[0065] The lattice constants of the tetragonal  $\beta$ -FeOOH determined from the position of the X-ray diffraction peaks were  $a = 10.50 \text{ \AA}$  and  $c = 3.03 \text{ \AA}$  for the amorphous  $\beta$ -FeOOH used in the cell A3 of the Example, and  $a = 10.54 \text{ \AA}$  and  $c = 3.03 \text{ \AA}$  for the high-crystalline  $\beta$ -FeOOH. It was thus found that the unit cell of the amorphous  $\beta$ -FeOOH of the present invention has shrunk in the direction of the a-axis as compared with that of the high-crystalline one.

[0066] Fig. 9 illustrates the scanning electron micrograph of the positive active material used in the cell A3 of the Example. The active material used in the cell A3 of the Example was found to comprise particles having an average diameter of about 4  $\mu\text{m}$  and an aspect ratio of not greater than 2. On the other hand, the active material used in the comparative cell B3 was found to comprise needle-like particles having an aspect ratio of about 8; the length of a longer axis was about 0.8  $\mu\text{m}$  and that of a shorter axis was about 0.1  $\mu\text{m}$ .

[0067] The ICP spectroscopy confirmed that  $\beta$ -FeOOH used in the cell A3 of the Example contained 0.07 wt% of Cu.

[0068] The cell A3 of the Example was charged, discharged, disassembled, and then subjected to the X-ray diffractometry of the positive active material in the same manner as the cell A1 of the Example. The resulting products after charge and discharge showed the X-ray diffraction patterns similar to those shown in Figs. 7A and B, respectively.

#### [Charge-discharge characteristics]

[0069] The cells A3, A4 and A5 of the Examples and the comparative cells B3, B4 and B5 thus prepared were

each then subjected to the 10-cycle charge-discharge test with a constant current. The termination voltages for the charge and discharge were 4.3 V and 1.6 V, respectively. The current was 0.2 mA/cm<sup>2</sup>.

[0070] Fig. 10 illustrates the discharge capacities of the cell A3 of the Example and the comparative cell B3 at each cycle. In Fig. 10, the symbols  $\blacksquare$  and  $\circ$  indicate the discharge capacities of the cell A1 of the Example and the comparative cell B3 at each cycle, respectively. From Fig. 10, it was found that the cell of the Example shows better cycle-life performance than the comparative cell.

[0071] Fig. 11 illustrates the relationship between the amount of acetylene black added as an electrically-conducting agent and the discharge capacity at the 10th cycle for the cells A3, A4 and A5 of the Examples and the comparative cells B3, B4 and B5. In Fig. 11, the symbol  $\blacksquare$  indicates the values for the cells A3, A4 and A5 of the Examples and the symbol  $\circ$  indicates those for the comparative cells B3, B4 and B5. From Fig. 11, it was found that the cells of the Examples give a higher discharge capacity than the comparative cells even if the amount of the electrically-conducting agent in the positive electrode is small.

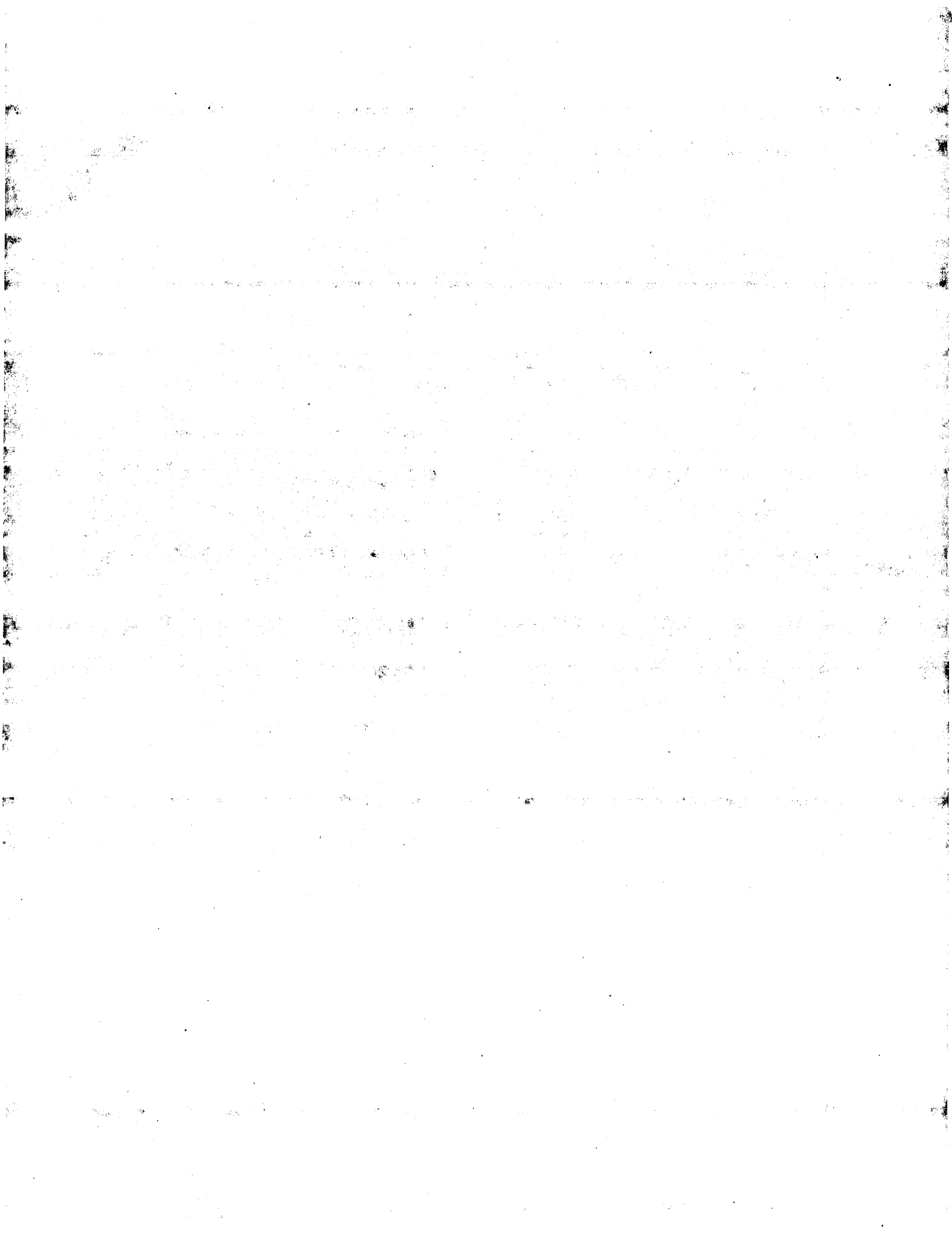
[0072] Subsequently,  $\beta$ -FeOOH having different aspect ratios were used to prepare cells similar to that used in the Example 3. The prepared cells were then subjected to the charge-discharge cycling test in the same manner as in Example 3. The 10th discharge capacities are shown in Table 1. The values of the discharge capacities in Table 1 were averaged ones calculated from the 10 cells.

Table 1

Aspect ratio	Discharge capacity (mAh/g)
1.5	165
1.9	161
2.8	154
3.5	152
4.6	151
5.9	142
6.4	138
7.9	133

[0073] As is clearly seen in Table 1, the aspect ratio of  $\beta$ -FeOOH which is not greater than 5 showed the discharge capacity over 150 mAh/g. In particular, when the aspect ratio of  $\beta$ -FeOOH is not greater than 2, the discharge capacity exceeds 160 mAh/g.

[0074] When subjected to the ICP spectroscopy, the active materials used in the cells A6, A7 and A8 of the Examples and the comparative cells B6 and B7 were found to contain Al. Then, the relationship between the amount of Al and the charge-discharge characteristics





was examined. Scanning electron microscopy confirmed that the active materials used in the cells A6, A7 and A8 of the Examples and the comparative cells B6 and B7 had an aspect ratio of not greater than 5.

[0075] Fig. 12 illustrates the relationship between the retention of the discharge capacities of the cells A6, A7 and A8 of the Examples and the comparative cells B6 and B7 at the 10th cycle and the amount of Al in the active materials used in these cells. The "retention of the discharge capacity" is defined by the ratio of the discharge capacity at the 10th cycle to the initial discharge capacity. The value of the retention is shown by percentage. It is clearly seen that, when the amount of Al in the active material is not smaller than 0.1 wt%, the resulting cells show a remarkably high retention of the discharge capacity.

[0076] The cell A3 of the Example was charged at 4.3 V or discharged at 1.6 V, and then disassembled. The positive active material used was then subjected to X-ray diffractometry. The resulting products after charge and discharge showed the X-ray diffraction patterns similar to those shown in Figs. 7A and B. This result indicates that when an amorphous  $\beta$ -FeOOH of the present invention having a particle with an aspect ratio of not greater than 5 is used as a positive active material for the secondary lithium cell, the insertion/extraction of lithium occurs, which further lowers the crystallinity of  $\beta$ -FeOOH and hence causes a drastic change of its structure.

#### [Example 9]

[0077] 0.1 mole of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and 0.0033 mole of  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  were together dissolved in 1 dm<sup>3</sup> of water at a temperature of 25°C. Subsequently, this solution was heated at a rate as low as 10°C/h, and then kept at a temperature of 60°C for 2 days. The resulting precipitate was filtrated, thoroughly washed with distilled water, and then dried at a temperature of 80°C to obtain a positive active material of the present invention.

[0078] Finally, a positive electrode and a cell (A9) of this Example were prepared in the same manner as in Example 1 except that the amount of the foregoing positive active material, acetylene black and PVdF used were 80 weight percent, 10 weight percent and 10 weight percent, respectively.

#### [Example 10]

[0079] 0.1 mole of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and 0.05 mole of  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  were together dissolved in 1 dm<sup>3</sup> of water at a temperature of 25°C. Subsequently, this solution was heated at a rate as low as 10°C/h, and then kept at a temperature of 70°C for 2 days. The resulting precipitate was filtrated, thoroughly washed with distilled water, and then dried at a temperature of 80°C to obtain a positive active material of the present invention.

[0080] Finally, a positive electrode and a cell (A10) of

this Example were prepared in the same manner as in Example 1 except that the amount of the foregoing positive active material, acetylene black and PVdF used were 80 weight percent, 10 weight percent and 10 weight percent, respectively.

#### [Example 11]

[0081] 0.1 mole of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and 0.1 mole of  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  were together dissolved in 1 dm<sup>3</sup> of water at a temperature of 25°C. Subsequently, this solution was heated at a rate as low as 10°C/h, and then kept at a temperature of 90°C for 2 days. The resulting precipitate was filtrated, thoroughly washed with distilled water, and then dried at a temperature of 80°C to obtain a positive active material of the present invention.

[0082] Finally, a positive electrode and a cell (A11) of this Example were prepared in the same manner as in Example 1 except that the amount of the foregoing positive active material, acetylene black and PVdF used were 80 weight percent, 10 weight percent and 10 weight percent, respectively.

#### [Example 12]

[0083] 0.1 mole of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and 0.01 mole of  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  were together dissolved in 1 dm<sup>3</sup> of water at a temperature of 25°C. Subsequently, this solution was heated at a rate as low as 10°C/h, and then kept at a temperature of 60°C for 2 days. The resulting precipitate was filtrated, thoroughly washed with distilled water, and then dried at a temperature of 80°C to obtain a positive active material of the present invention.

[0084] Finally, a positive electrode and a cell (A12) of this Example were prepared in the same manner as in Example 1 except that the amount of the foregoing positive active material, acetylene black and PVdF used were 80 weight percent, 10 weight percent and 10 weight percent, respectively.

#### [Example 13]

[0085] 0.1 mole of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and 0.033 mole of  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  were together dissolved in 1 dm<sup>3</sup> of water at a temperature of 25°C. Subsequently, this solution was heated at a rate as low as 10°C/h, and then kept at a temperature of 60°C for 2 days. The resulting precipitate was filtrated, thoroughly washed with distilled water, and then dried at a temperature of 80°C to obtain a positive active material of the present invention.

[0086] Finally, a positive electrode and a cell (A13) of this Example were prepared in the same manner as in Example 1 except that the amount of the foregoing positive active material, acetylene black and PVdF used were 80 weight percent, 10 weight percent and 10 weight percent, respectively.



## [Comparative Example 8]

[0087] 0.1 mol of  $\text{FCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and 0.03 mole of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  were together dissolved in 1 dm<sup>3</sup> of water at a temperature of 25°C. Subsequently, this solution was heated at a rate as low as 10°C/h, and then kept at a temperature of 60°C for 2 days. The resulting precipitate was filtrated, thoroughly washed with distilled water, and then dried at a temperature of 80°C to obtain a positive active material.

[0088] Finally, a positive electrode and a comparative cell (B8) were prepared in the same manner as in Example 1 except that the amount of the foregoing positive active material, acetylene black and PVdF used were 80 weight percent, 10 weight percent and 10 weight percent, respectively.

## [Comparative Example 9]

[0089] A positive active material of the present invention was obtained in the same manner as in Example 9. Subsequently, a positive electrode and a comparative cell (B9) were prepared in the same manner as in Example 1 except that the amount of the foregoing positive active material, acetylene black and PVdF used were 70 weight percent, 20 weight percent and 10 weight percent, respectively.

## [Comparative Example 10]

[0090] A positive active material of the present invention was obtained in the same manner as in Example 10. Subsequently, a positive electrode and a comparative cell (B10) were prepared in the same manner as in Example 1 except that the amount of the foregoing positive active material, acetylene black and PVdF used were 70 weight percent, 20 weight percent and 10 weight percent, respectively.

[0091] The positive active materials used in the cells A9 to A13 of the Examples and those used in the comparative cells B8 to B10 showed X-ray diffraction patterns similar to that shown in Fig. 8. This result indicates that the active materials used in the cells A9 to A13 of the Examples and those used in the comparative cells B8 to B10 were all amorphous  $\beta\text{-FeOOH}$ .

[0092] Table 2 shows the mode diameter of the positive active materials determined by the particle-size analysis for the cells A9 to A13 of the Examples and the comparative cell B8.

Table 2

Cell No.	Mode diameter of particle ( $\mu\text{m}$ )
A9	0.6
A10	3.4
A11	5.1

Table 2 (continued)

C II No.	Mode diameter of particle ( $\mu\text{m}$ )
A12	6.2
A13	9.5
B8	13.9

[0093] As can be seen in Table 2, all the particles of the active materials used in the cells A9 to A13 of the Examples had a mode diameter of not greater than 10  $\mu\text{m}$ . SEM observation confirmed that the active material used in the cell A9 of the Example was mainly composed of primary particles and that those used in the cells A10 to A13 of the Examples were found to be mainly composed of agglomerates of primary particles.

## [Charge-discharge characteristics]

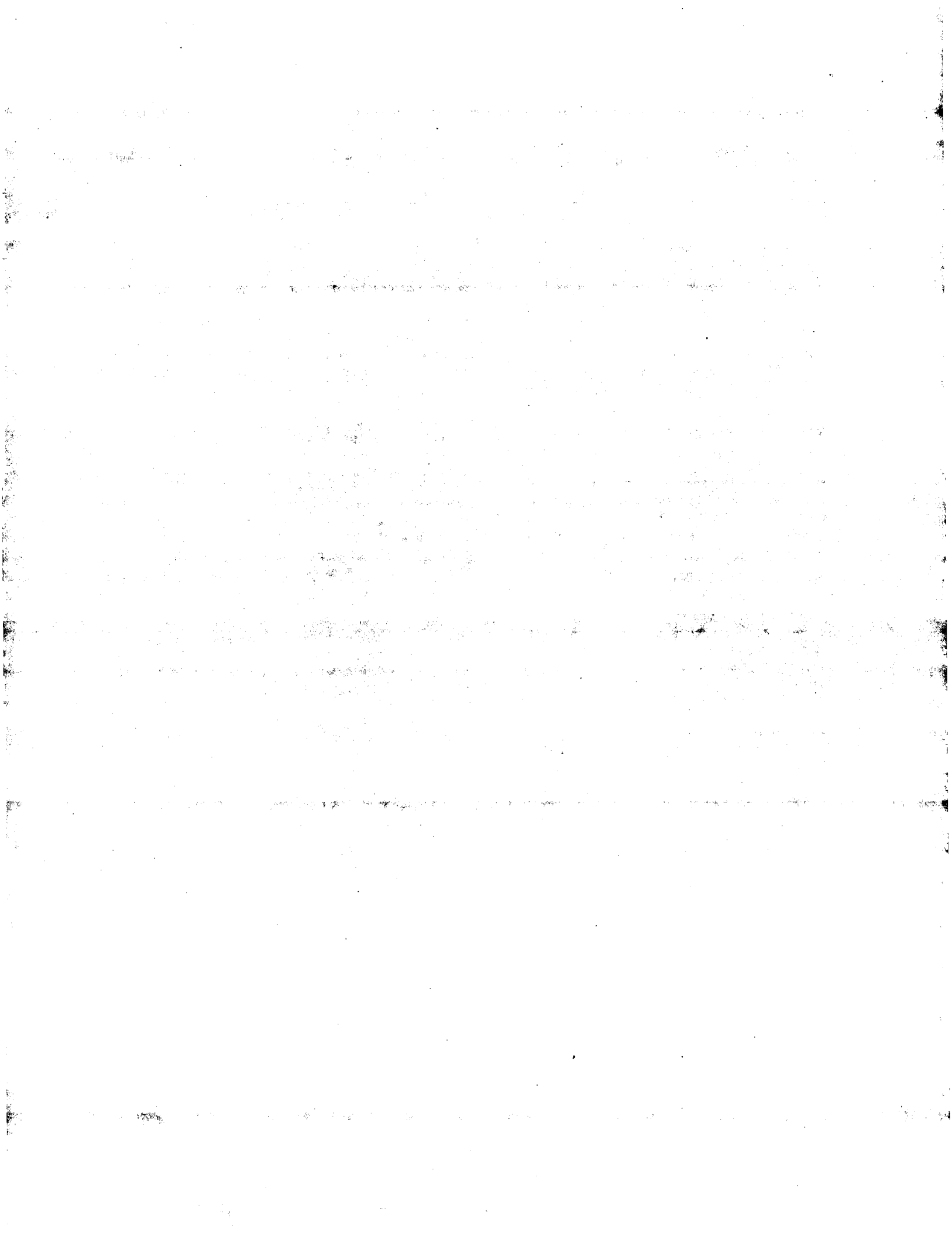
[0094] The cells A9 to A13 of the Examples and the comparative cells B8 to B10 thus prepared were then subjected to the 10-cycle charge-discharge test with a constant current. The termination voltages for the charge and discharge were 4.3 V and 1.6 V, respectively. The current was 0.2 mA/cm<sup>2</sup>. The measurement was conducted at a temperature of 25°C.

[0095] Fig. 13 illustrates the relationship between the retention of the 10th discharge capacities of the cells A9 to A13 of the Examples and the comparative cells B8 and the mode diameter of the particles of the positive active materials used in these cells.

[0096] As can be seen in Fig. 13, when the mode diameter of the particle of the active material is not greater than 10  $\mu\text{m}$ , particularly not greater than 6  $\mu\text{m}$ , the resulting cell exhibits a remarkably high retention of the discharge capacity.

[0097] From the particle-size analysis, the active materials used in the cells A6, A7 and A8 of the Examples and those used in the comparative cells B6 and B7 were found to have particles with a mode diameter of from 3  $\mu\text{m}$  to 5  $\mu\text{m}$ . Accordingly, taking into account the relationship shown in Fig. 12, it was clarified that when an amorphous  $\beta\text{-FeOOH}$ , which has a mode diameter of not greater than 10  $\mu\text{m}$  and the amount of Al of not smaller than 0.1 wt%, is used as a positive active material, the resulting cell shows a remarkably high retention of the discharge capacity.

[0098] In the Examples 9 to 13, the active material, acetylene black and PVdF was mixed with a ratio of 80 : 10 : 10 in weight. Subsequently, the effect of the amount of the electrically-conducting agent on the charge-discharge characteristics was examined. The comparative cells B9 and B10 containing the active material, acetylene black, and PVdF with a weight ratio of 70 : 20 : 10 were subjected to the charge-discharge test. The results were then compared with those of the cells A9 and A10 of the Examples. As a result, the retentions of the 10th



discharge capacities were similar between the comparative cells B9 and B10. On the other hand, when the amount of the electrically-conducting agent is 10 wt%, the cell A10 of the Example showed a higher retention of the discharge capacity than the cell A9 of the Example as shown in Fig. 13. The active material used in the cell A9 of the Example is mainly composed of primary particles while the active material used in the cell A10 of the Example is mainly composed of agglomerates. From these facts, it was found that when an agglomerate is used as an active material, a high discharge capacity can be retained even if the amount of the electrically-conducting agent is reduced.

[0099] In the present Examples, metallic lithium was used as a negative electrode material. When a compound comprising a positive active material of the present invention which contains lithium is used as a positive active material, graphite, amorphous carbon, oxide, nitride, lithium alloy or the like may be used as a negative electrode material. As a method to insert lithium in the active material of the present invention, there may be exemplified a chemical process besides the electrochemical process described in the foregoing Examples. An example of the chemical process includes a method involving the reaction of the active material of the invention with a reducing agent such as n-BuLi and LiI.

#### Industrial Possibility

[0100] As mentioned above, in accordance with the invention, the use of an unknown novel iron compound as a positive active material makes it possible to provide an inexpensive and environmentally friendly non-aqueous secondary battery.

#### Claims

1. A positive active material for a secondary battery comprising  $\beta$ -FeOOH that contains at least one element selected from the group consisting of B, P, S, Li, Na, K, Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Pb and Sn and that shows a diffraction peak from the (110) plane having a half width Y satisfying  $0.3^\circ < Y (2\theta)$  when subjected to X-ray diffractometry with the  $\text{CuK}\alpha$  ray.
2. A process for the preparation of a positive active material for a secondary battery according to Claim 1 which comprises a step of hydrolyzing an aqueous solution, in which an iron salt and a salt containing at least one element selected from the group consisting of B, P, S, Li, Na, K, Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Pb and Sn are dissolved, at a temperature of from  $40^\circ\text{C}$  to  $100^\circ\text{C}$ .
3. A process for the preparation of a positive active

material for a secondary battery according to Claim 2, wherein said iron salt is ferric chloride, said vanadium salt is  $\text{VOSO}_4$ , and said aqueous solution contains  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{VOSO}_4$  together dissolved therein at a molar ratio satisfying  $0 < (\text{VOSO}_4/\text{FeCl}_3) < 0.1$ .

4. A positive active material for a secondary battery comprising  $\beta$ -FeOOH that has particles with an aspect ratio of not greater than 5 and that shows a diffraction peak from the (110) plane having a half width Y satisfying  $0.3^\circ < Y (2\theta)$  when subjected to X-ray diffractometry with the  $\text{CuK}\alpha$  ray.
5. A positive active material for a secondary battery comprising  $\beta$ -FeOOH that has particles with a mode diameter of not greater than  $10\text{ }\mu\text{m}$  and that shows a diffraction peak from the (110) plane having a half width Y satisfying  $0.3^\circ < Y (2\theta)$  when subjected to X-ray diffractometry with the  $\text{CuK}\alpha$  ray.
6. A positive active material for a secondary battery according to Claim 4 or 5, wherein said positive active material further contains at least one element selected from the group consisting of Li, Na, K, Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Pb and Sn.
7. A positive active material for a secondary battery according to Claim 4 or 5, wherein the amount of said at least one element selected from the group consisting of Li, Na, K, Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Pb and Sn is not smaller than 0.1 wt%.
8. A process for the preparation of a positive active material according to Claims 4 to 7, which comprises a step of hydrolyzing an aqueous solution, in which ferric chloride and a salt containing at least one element selected from the group consisting of Li, Na, K, Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Pb and Sn are dissolved, at a temperature of from  $40^\circ\text{C}$  to  $100^\circ\text{C}$ .
9. A non-aqueous electrolyte secondary battery comprising the following elements:

- (1) a negative electrode comprising a negative active material capable of inserting and extracting lithium ion and/or metallic lithium;
- (2) a positive electrode comprising a positive active material according to any one of Claims 1, 4, 5, 6 or 7; and
- (3) an electrolyte in contact with said negative electrode and positive electrode.



FIG. 1

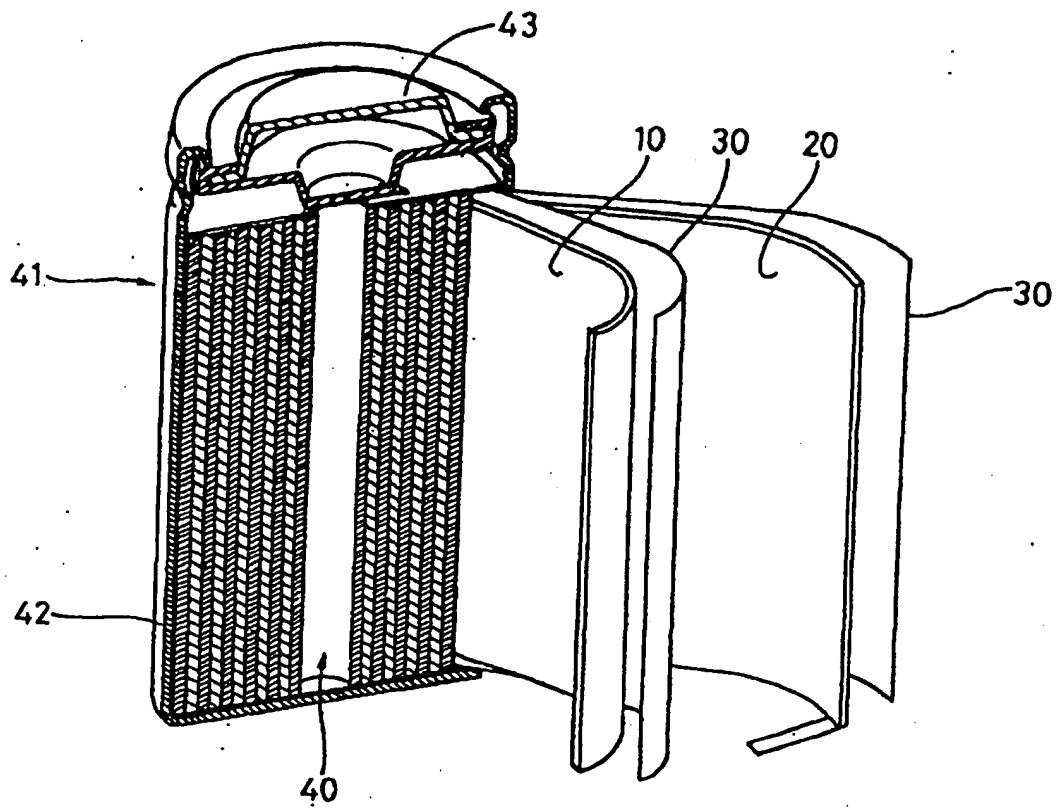


FIG. 2

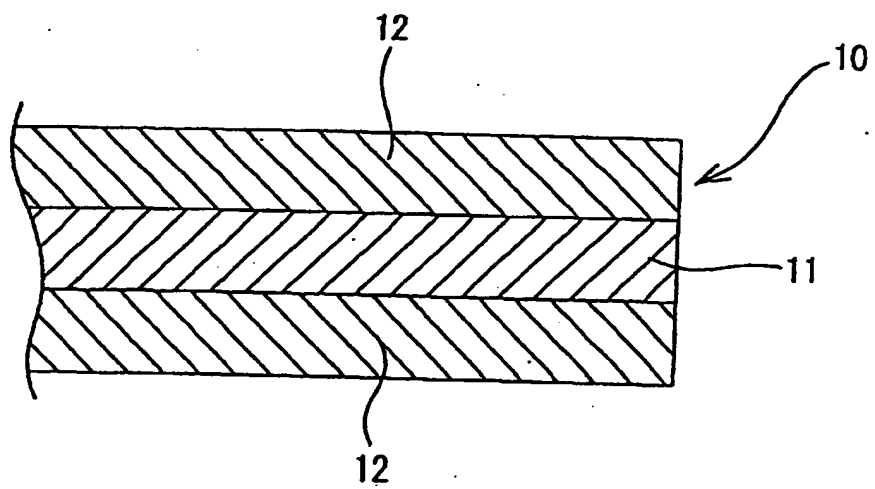
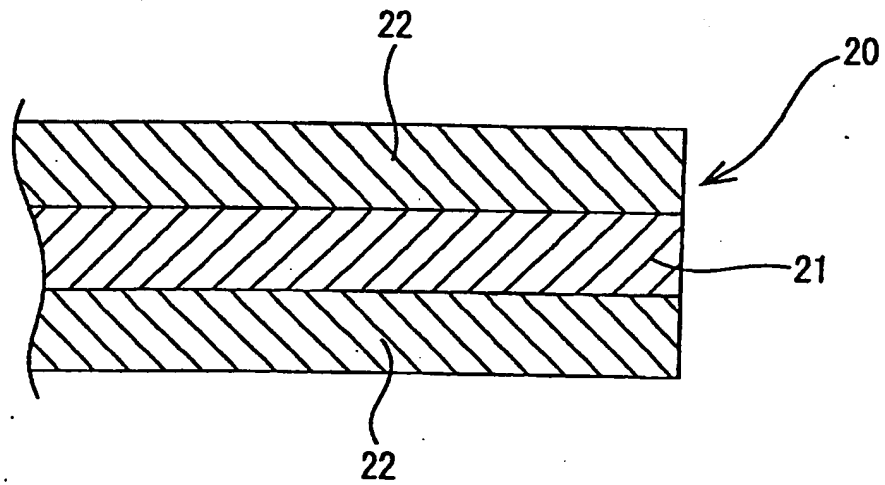






FIG. 3



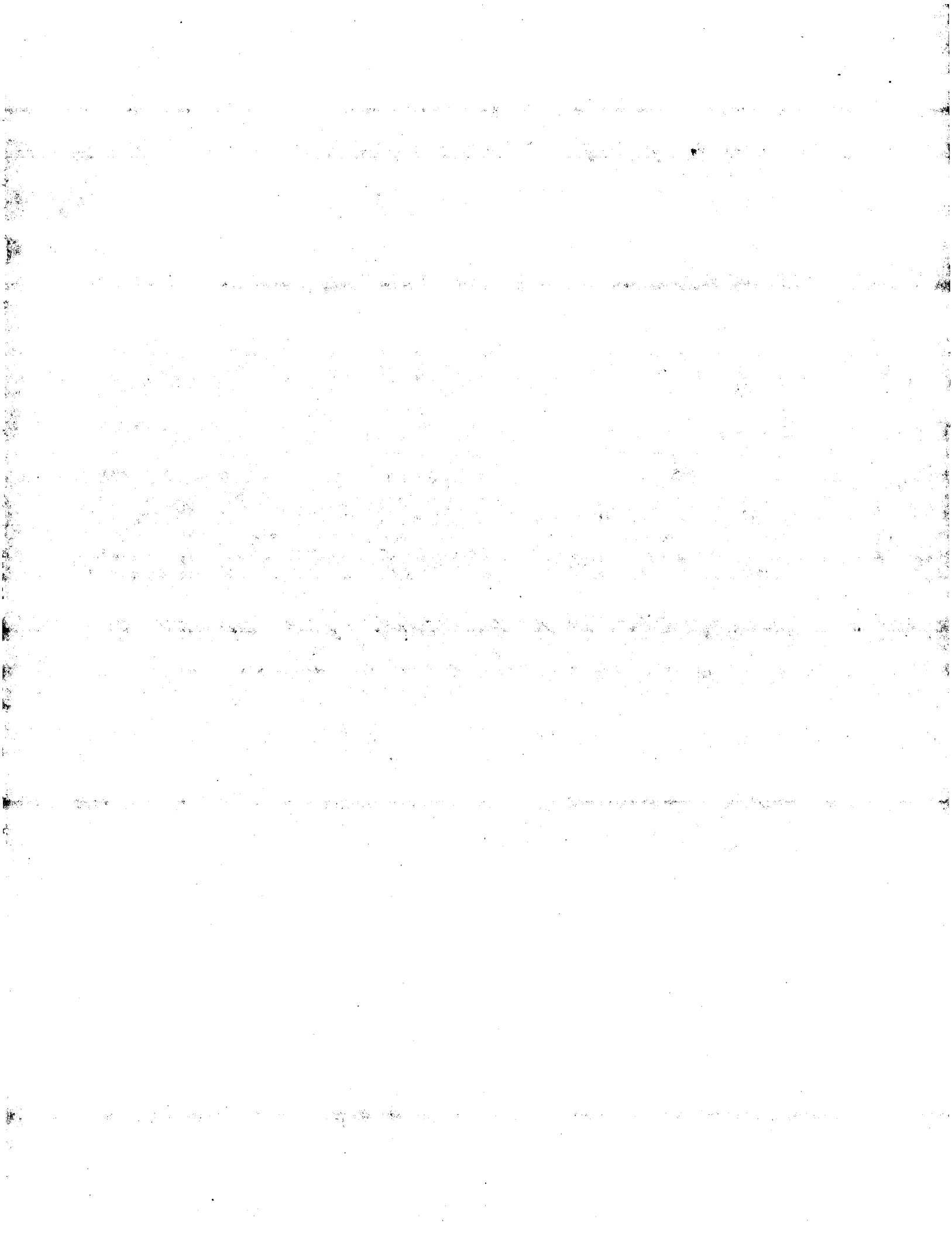
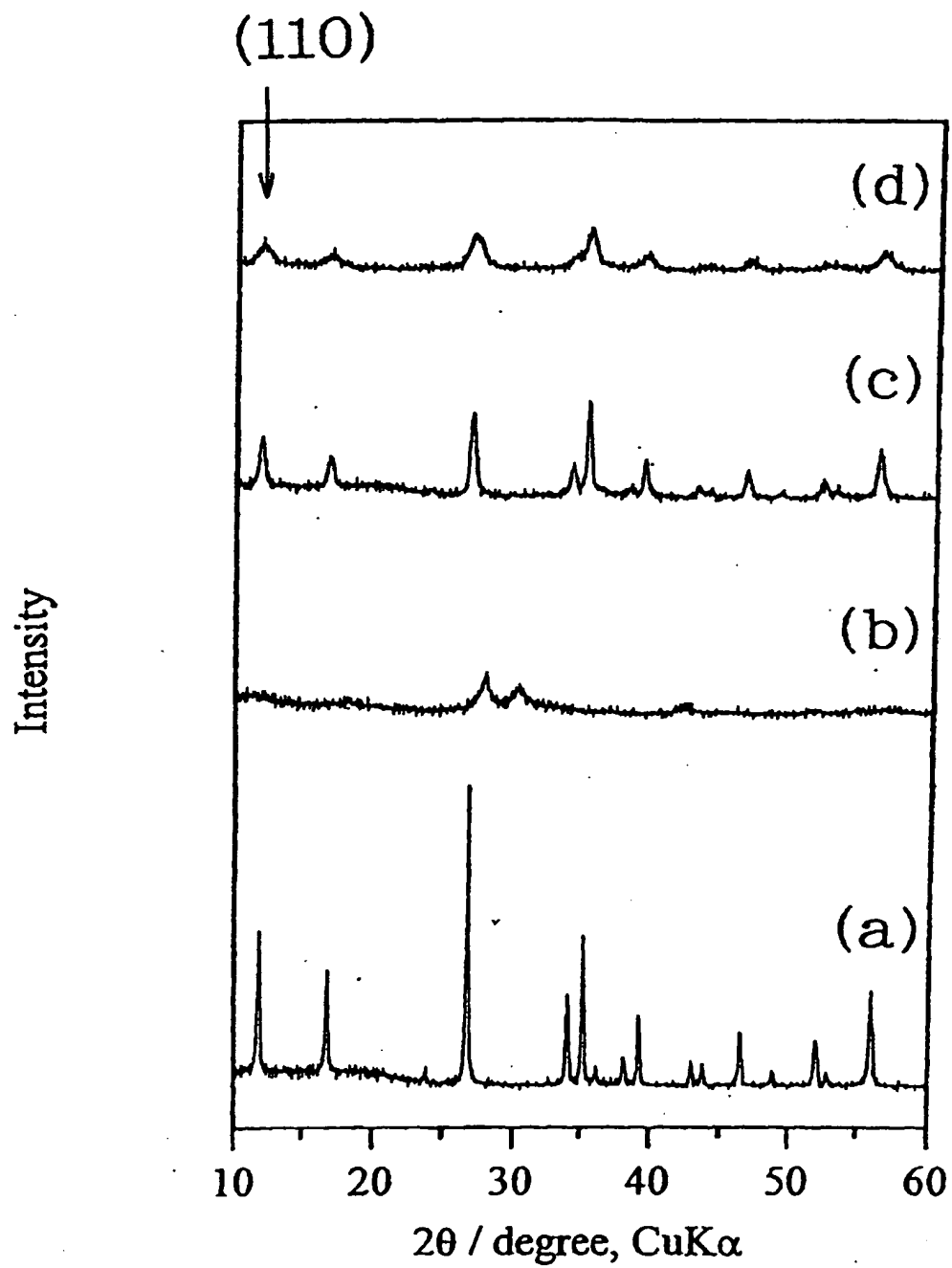


FIG. 4



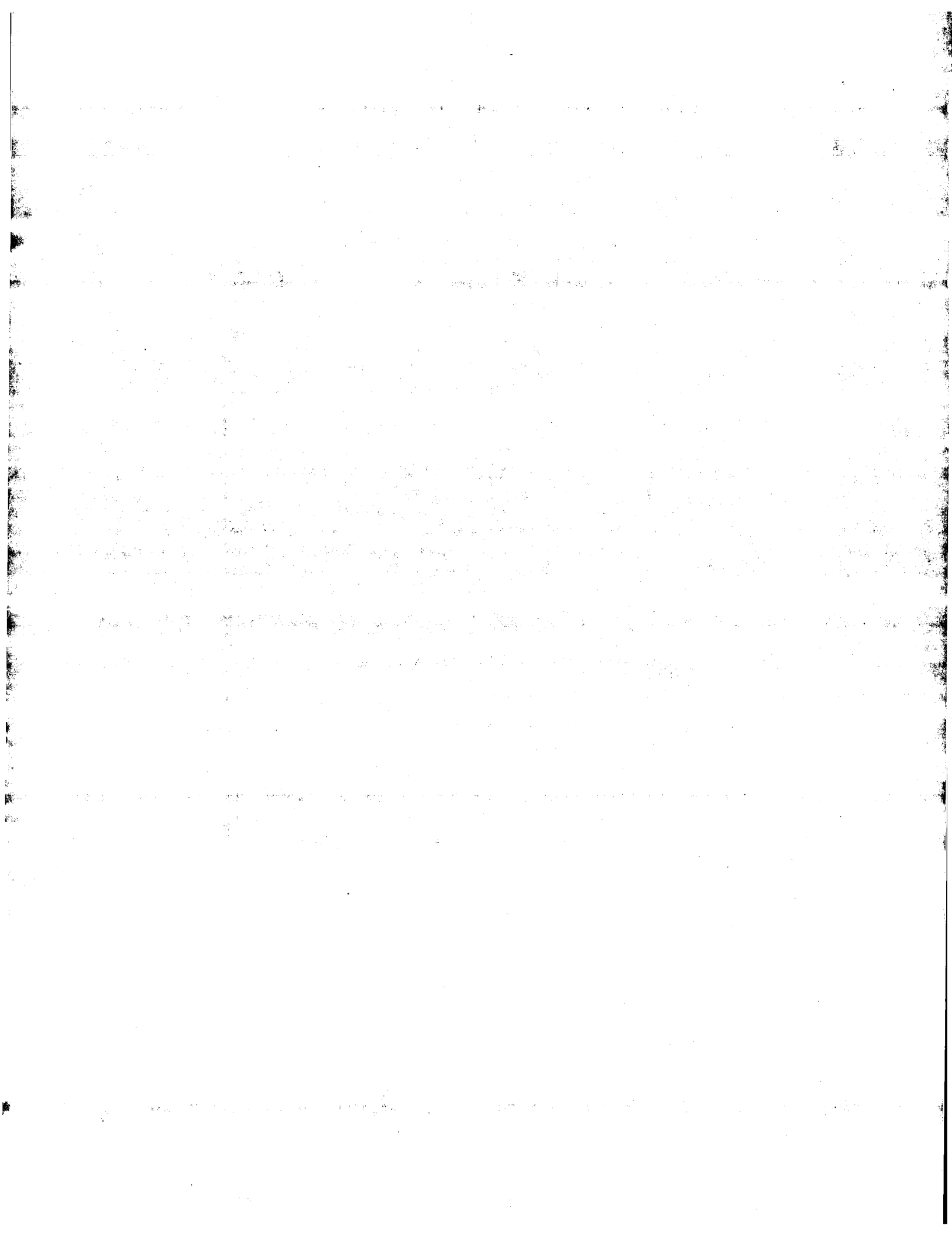
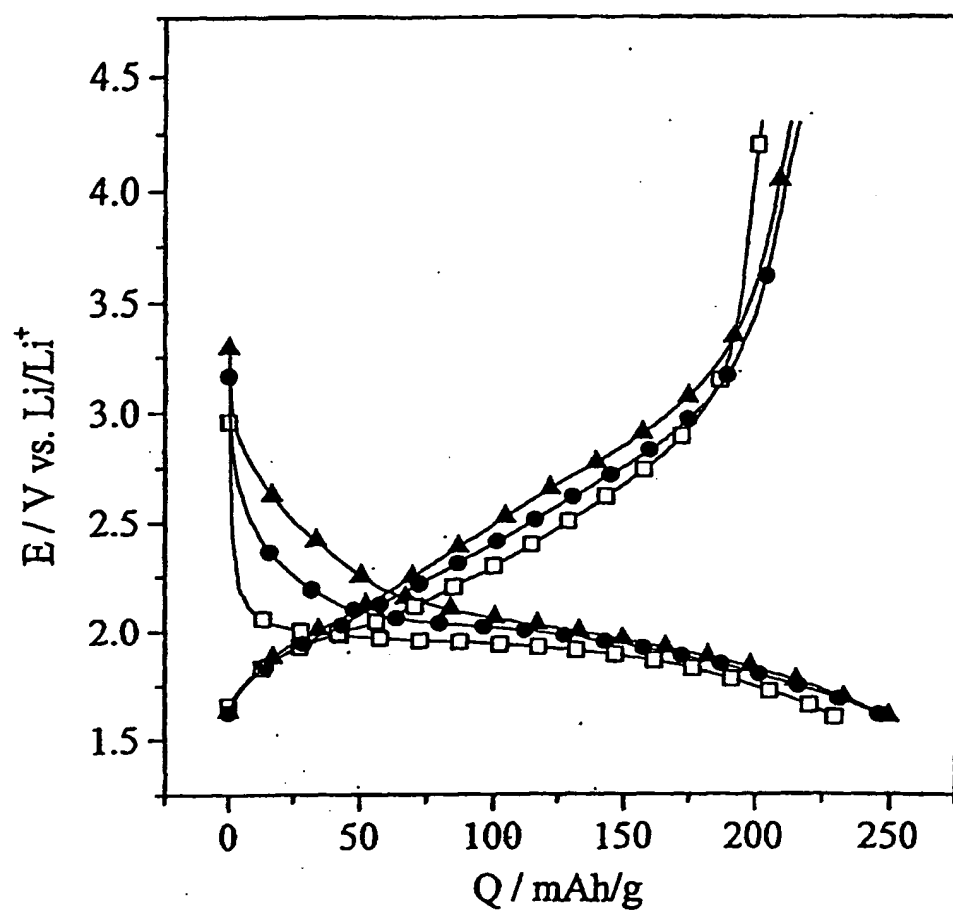


FIG. 5



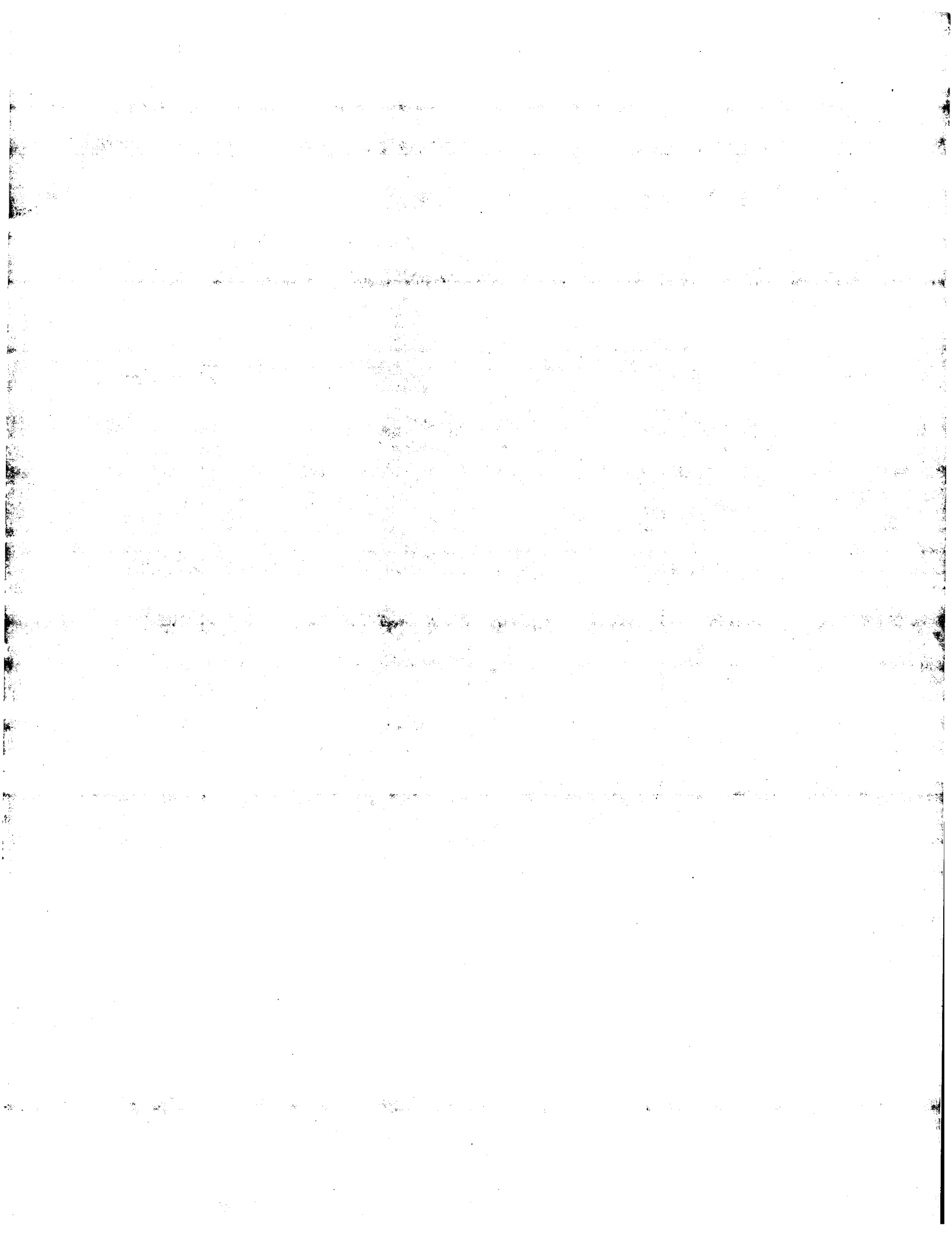
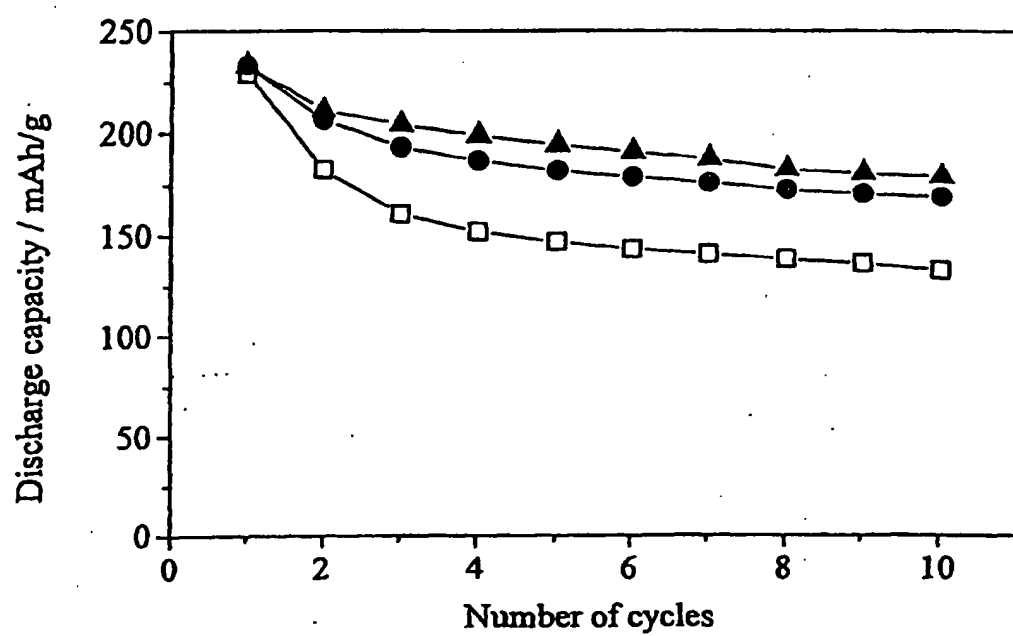


FIG. 6



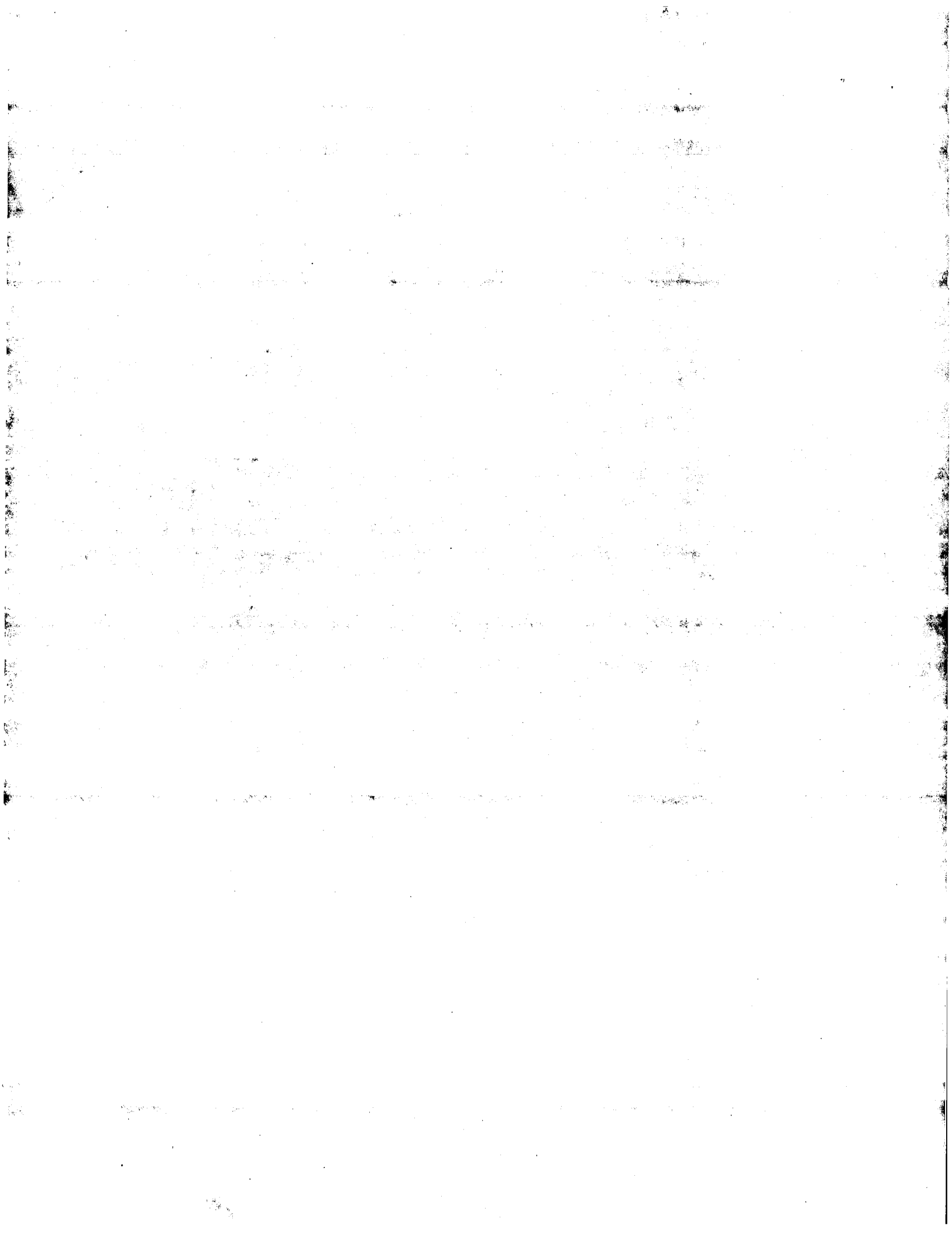
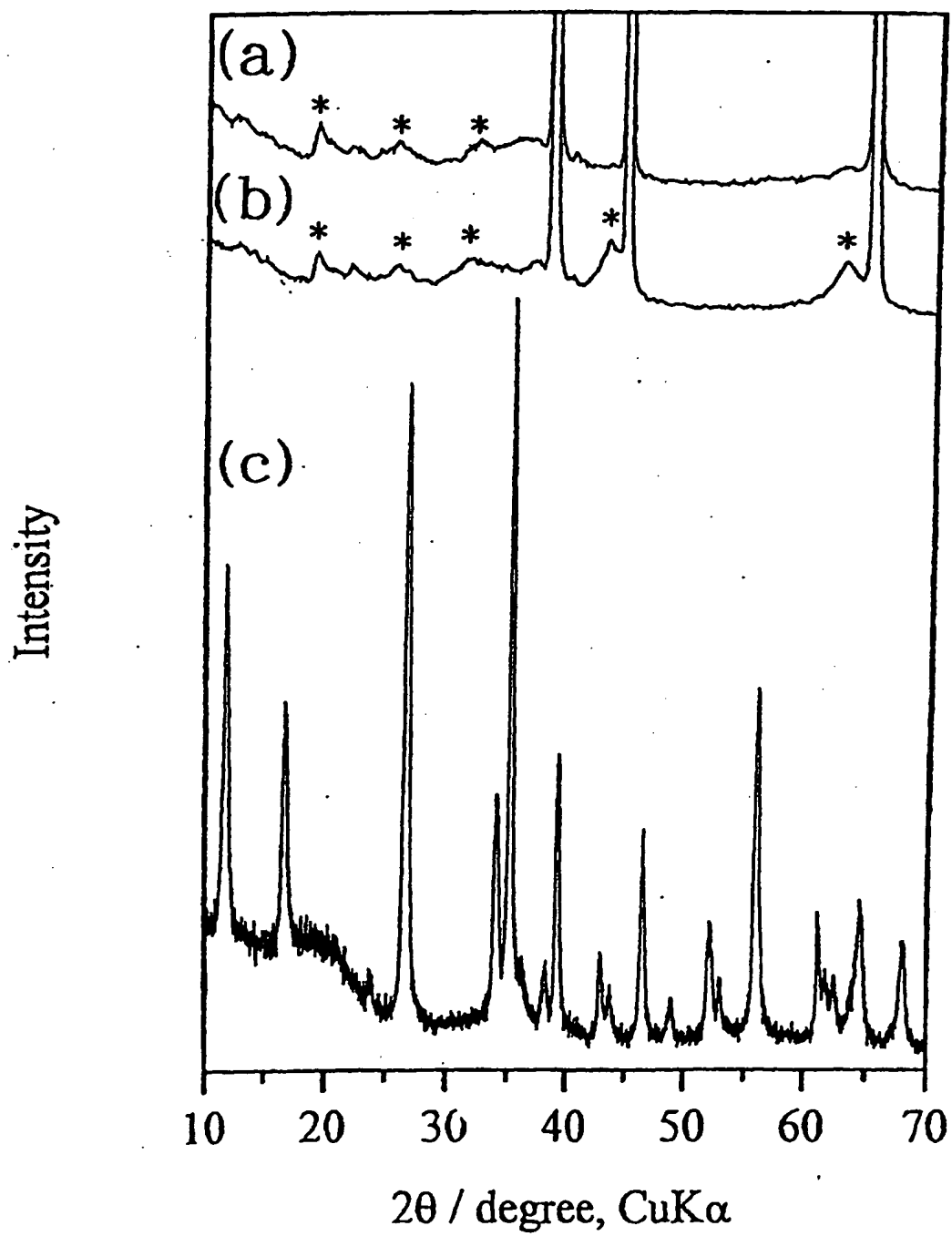




FIG. 7



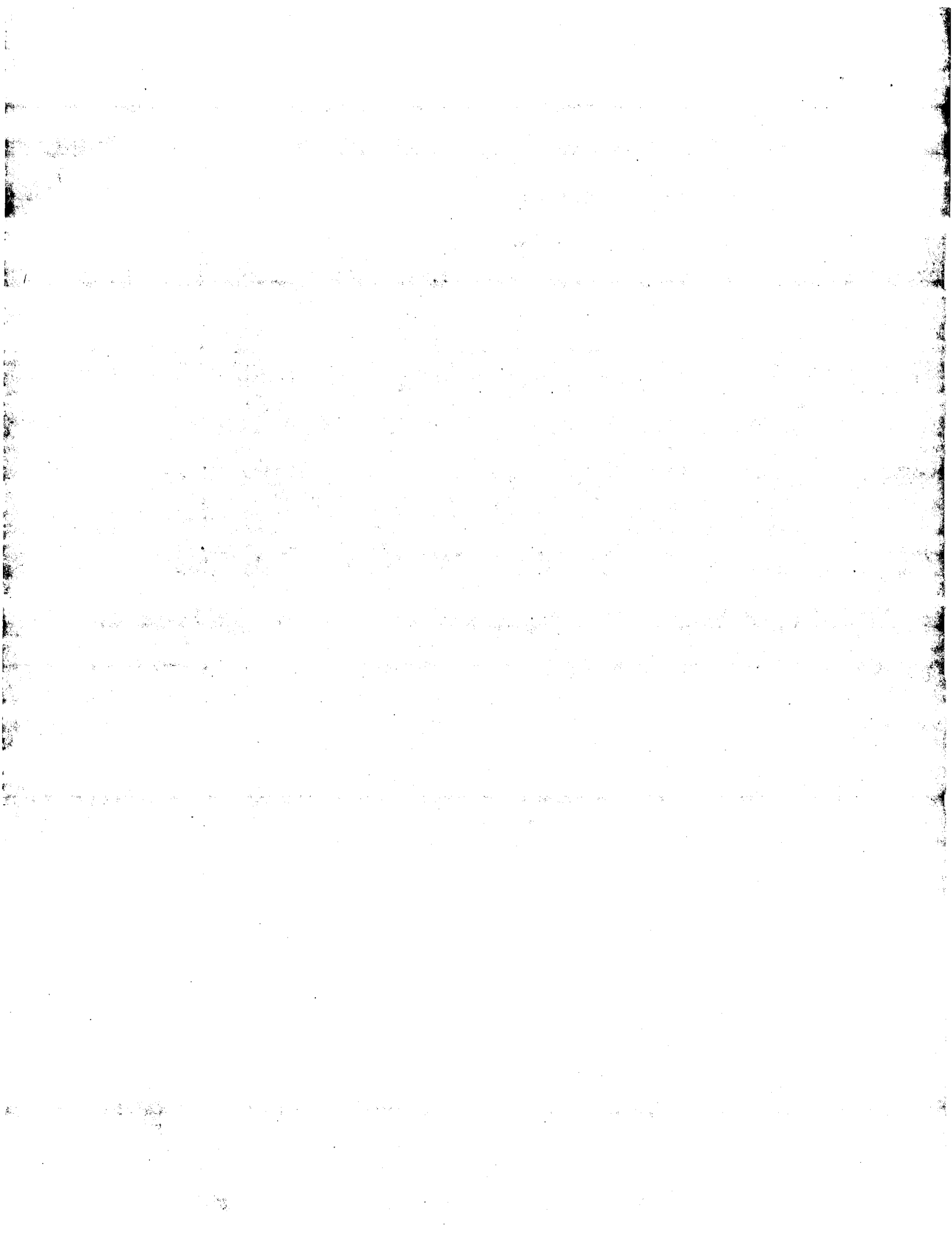


FIG. 8

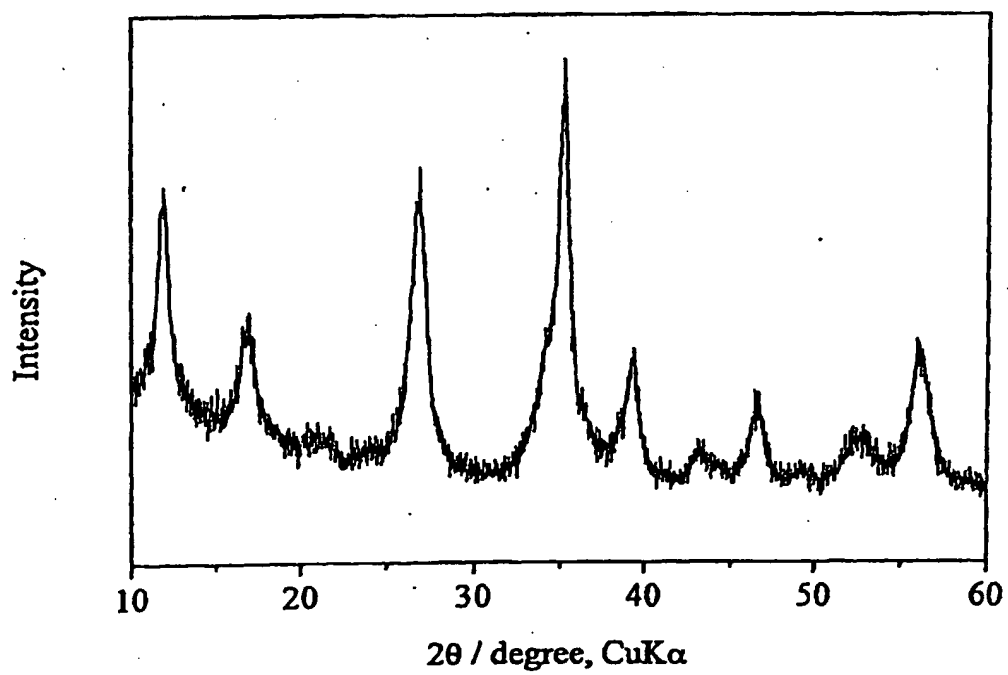
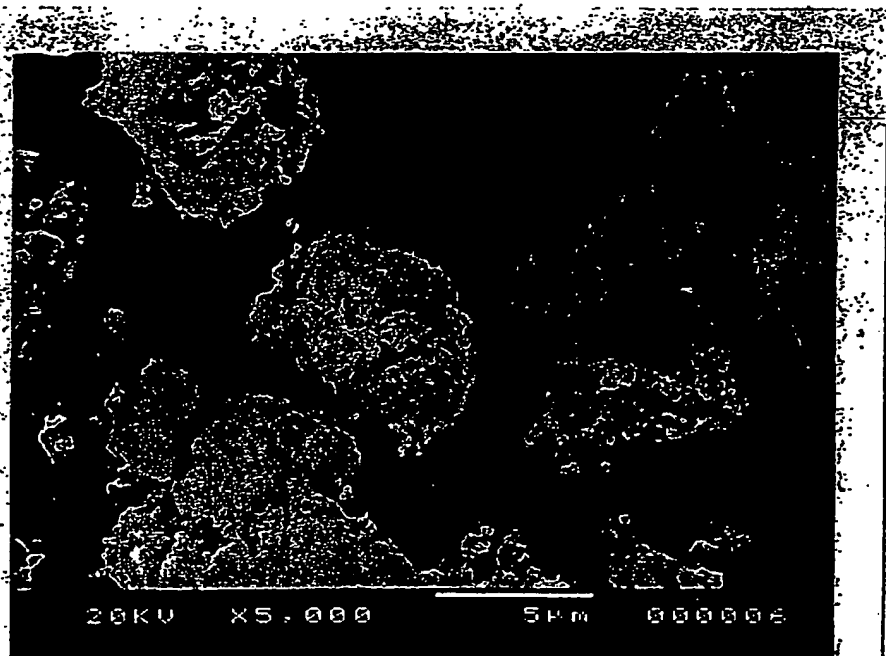




FIG. 9



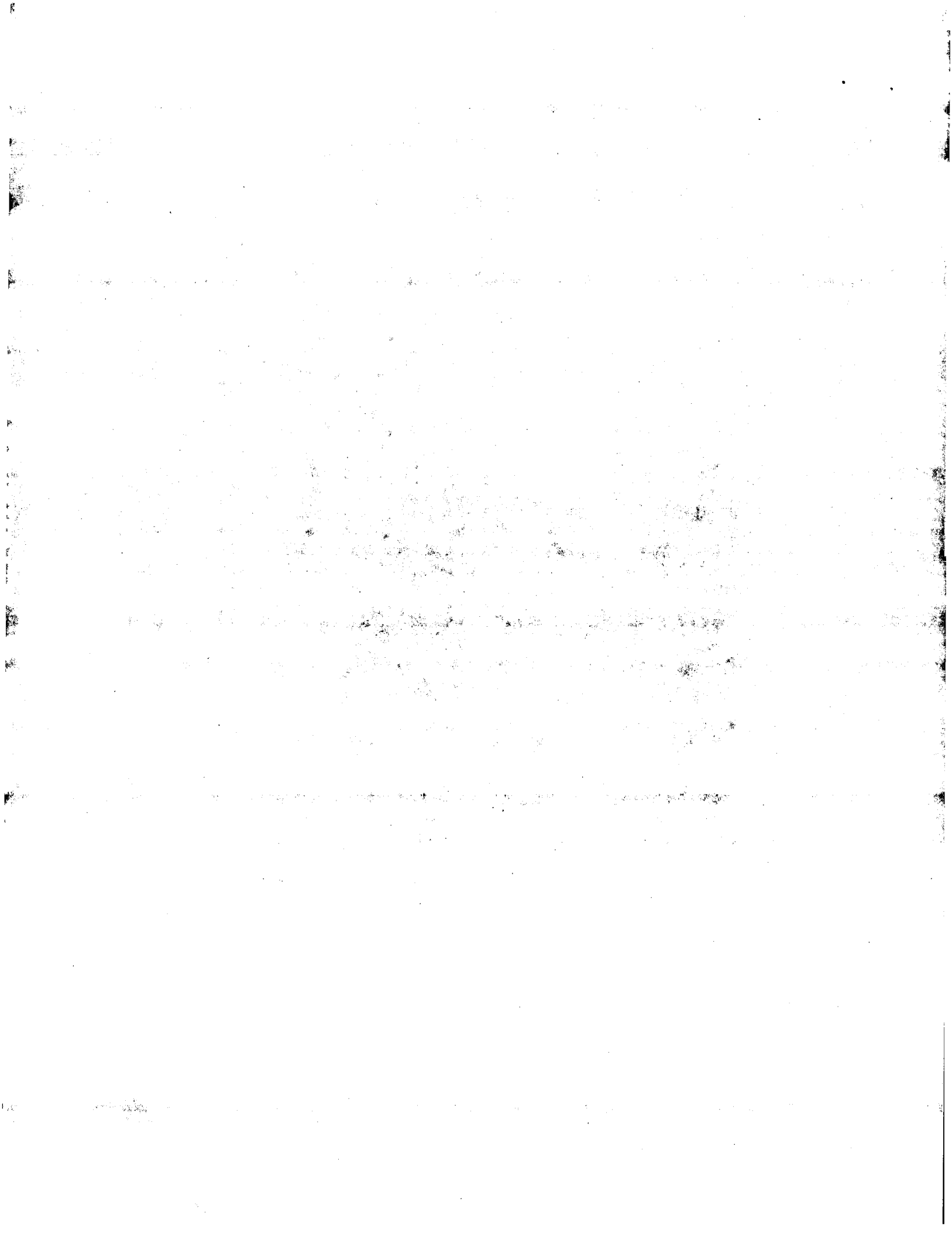
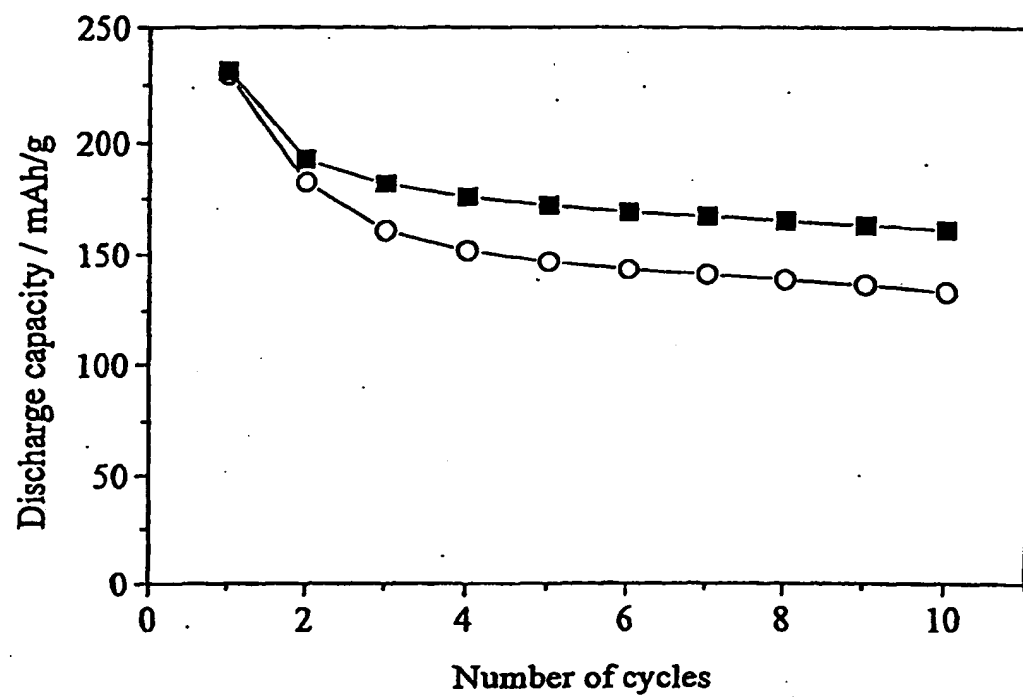


FIG. 10



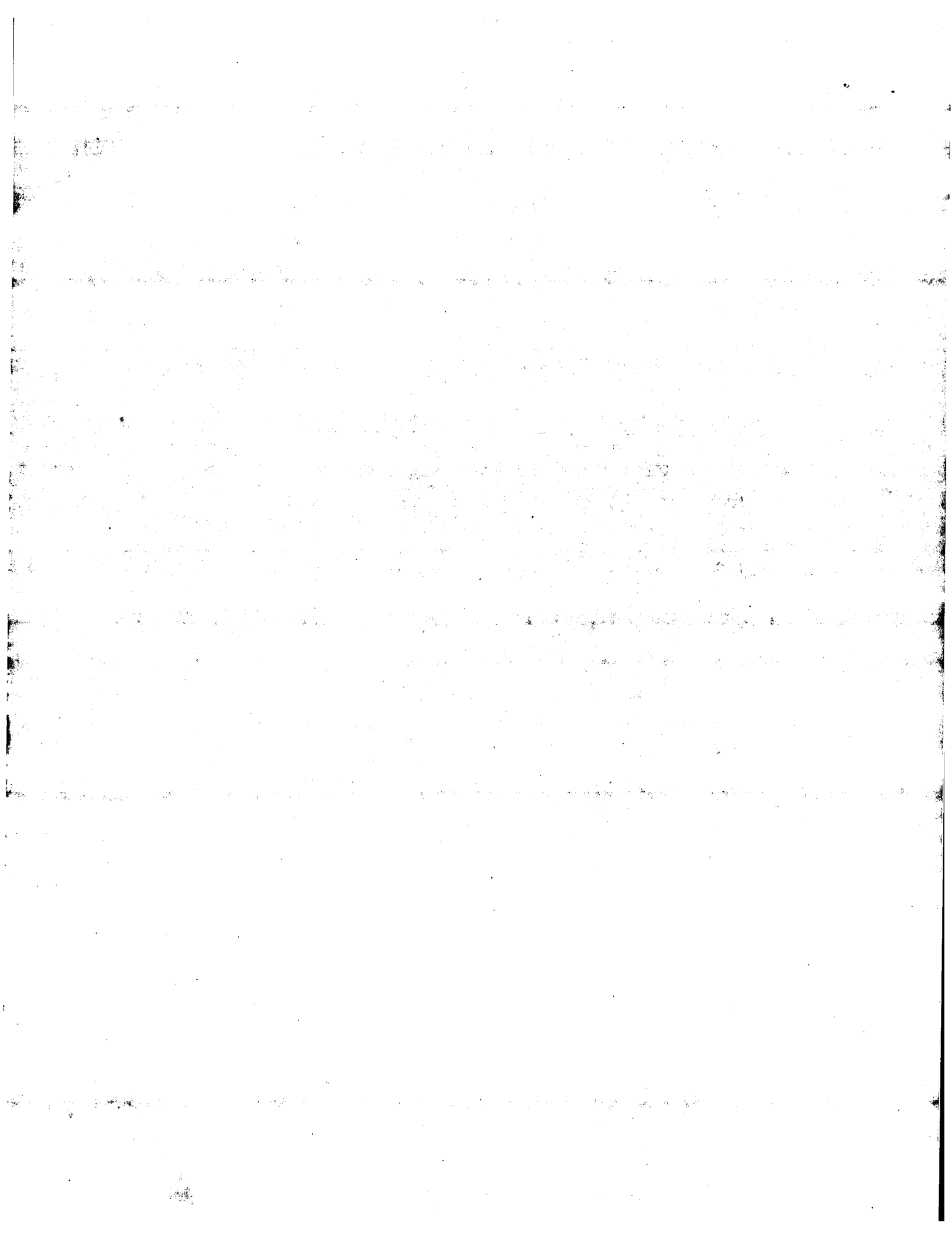




FIG. 11

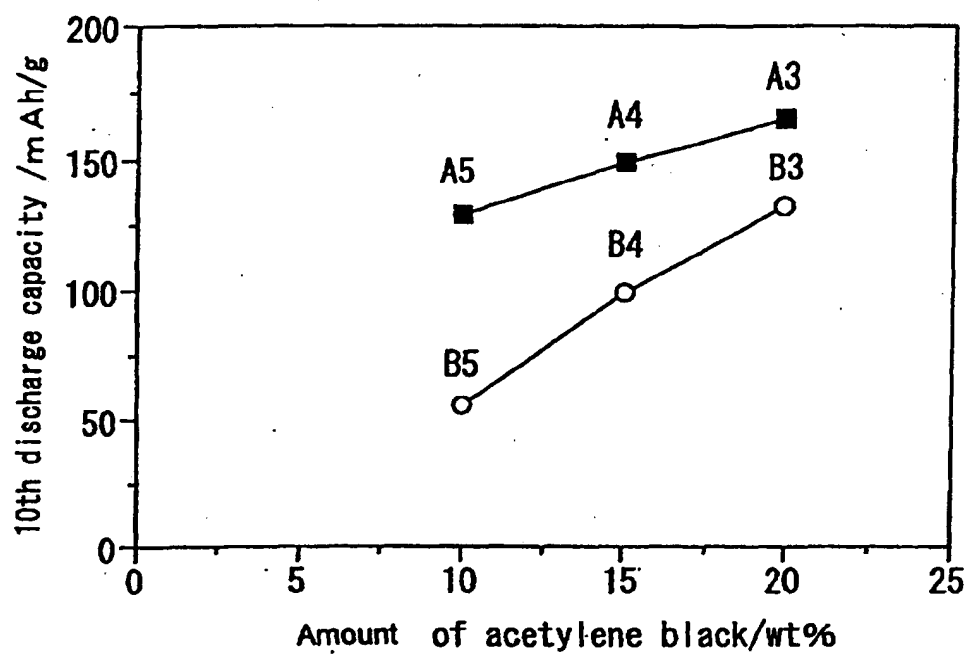




FIG. 12

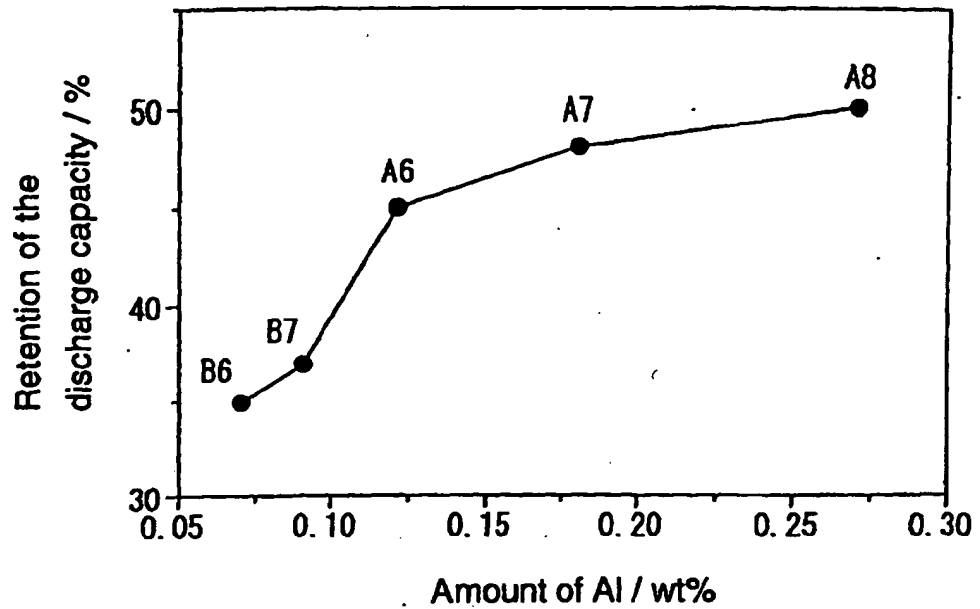
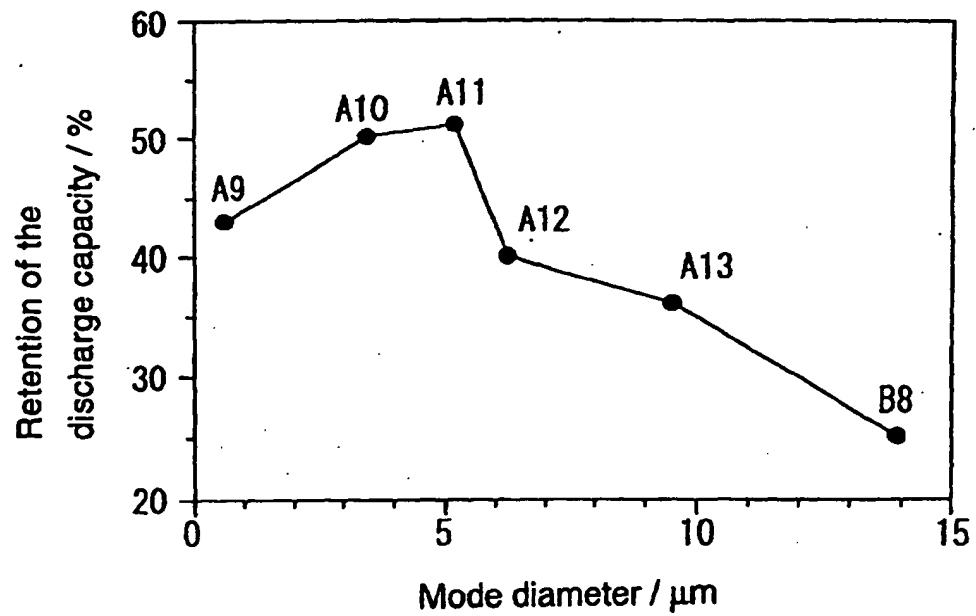


FIG. 13





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03223

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/48, 4/02, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/36-4/62, 10/36-10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-233215, A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 02 September, 1998 (02.09.98) (Family: none)	1-9
A	JP, 10-233212, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 02 September, 1998 (02.09.98) (Family: none)	1-9
A	EP, 837037, A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 April, 1998 (22.04.98), & JP, 10-120421, A	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 June, 2001 (25.06.01)Date of mailing of the international search report  
03 July, 2001 (03.07.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 10 月 25 日 (25.10.2001)

PCT

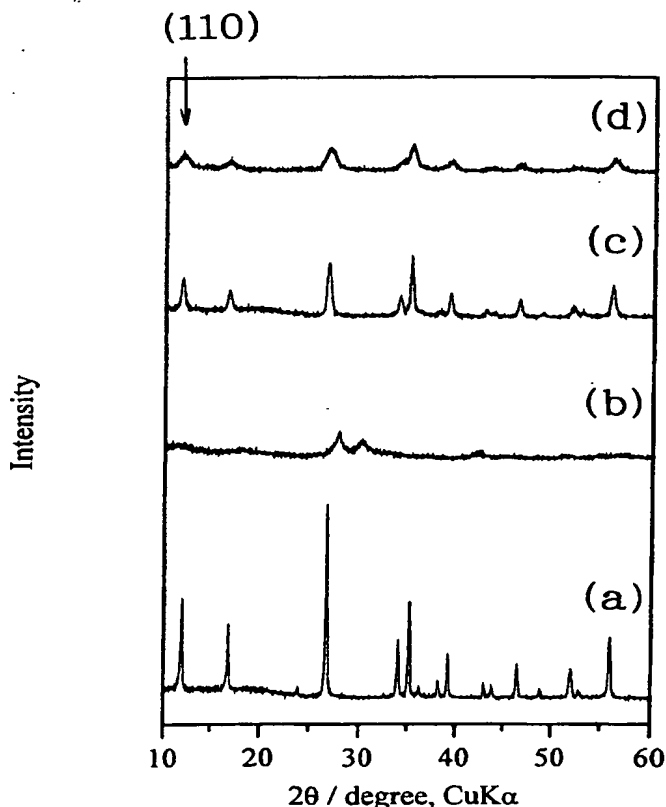
(10) 国際公開番号  
WO 01/80337 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/48, 4/02, 10/40 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電池株式会社 (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒601-8520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地 Kyoto (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/03223
- (22) 国際出願日: 2001 年 4 月 16 日 (16.04.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 船引厚志 (FUNABIKI, Atsushi) [JP/JP]. 安田秀雄 (YASUDA, Hideo) [JP/JP]; 〒601-8520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地 日本電池株式会社内 Kyoto (JP).
- (30) 優先権データ:
- |               |                              |    |
|---------------|------------------------------|----|
| 特願2000-117459 | 2000 年 4 月 19 日 (19.04.2000) | JP |
| 特願2000-265870 | 2000 年 9 月 1 日 (01.09.2000)  | JP |
| 特願2000-342359 | 2000 年 11 月 9 日 (09.11.2000) | JP |
| 特願2001-25785  | 2001 年 2 月 1 日 (01.02.2001)  | JP |
| 特願2001-106822 | 2001 年 4 月 5 日 (05.04.2001)  | JP |
| 特願2001-106992 | 2001 年 4 月 5 日 (05.04.2001)  | JP |
- (74) 代理人: 後呂和男, 外 (GORO, Kazuo et al.); 〒450-0002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目22-4 みどり名古屋ビル8階 暁合同特許事務所 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, US.

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY CELL, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称: 二次電池用正極活物質、その製造方法及びそれを備えた非水電解質二次電池



(57) Abstract: A positive electrode active material for a secondary cell, characterized in that it comprises  $\beta$ -FeOOH containing at least one element selected from the group consisting of B, P, S, Li, Na, K, Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Pb and Sn, and, in the X-ray diffraction method using CuK $\alpha$  line, exhibits a (110) plane diffraction peak having a half width ( $\gamma$ ) satisfying  $0.3^\circ < \gamma (2\theta)$ . A nonaqueous electrolyte secondary cell comprising such a  $\beta$ -FeOOH having a low crystallinity as an active material of a positive electrode exhibits better cycle characteristics, as compared to a nonaqueous electrolyte secondary cell comprising a  $\beta$ -FeOOH having a high crystallinity.

[続葉有]



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開 類:

— 国際調査報告書

---

(57) 要約:

本発明の二次電池用正極活物質は、B、P、S、Li、Na、K、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Pb、Snからなる群から選ばれたすくなくとも一種の元素を含む $\beta$ -FeOOHであつて、さらにCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法で、半値幅 $\gamma$ が $0.3^\circ < \gamma (2\theta)$ の(110)面回折ピークを示すことを特徴とする。このような結晶性が低い $\beta$ -FeOOHを正極活物質に備えた非水電解質二次電池は高結晶 $\beta$ -FeOOHを備えた非水電解質二次電池とくらべて良好なサイクル性能を示す。



## 明細書

二次電池用正極活物質、その製造方法及びそれを備えた非水電解質二次電池

### 5 技術分野

本発明は二次電池用正極活物質及びその製造方法並びにそれを備えた非水電解質二次電池に関する。

### 背景技術

- 10 非水電解質二次電池の正極にはリチウム遷移金属酸化物が、負極には黒鉛、非晶質炭素、酸化物、リチウム合金および金属リチウムが提案されている。現在、正極活物質としてコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) が主に用いられているが、この活物質は高価である。したがって、将来予測される非水電解質二次電池の大量消費に対応するためには、より安価な正極活物質の開発が重要である。
- 15 さらに、環境問題への関心が日々高まる中で、活物質の環境負荷が極力低いことが望まれる。現在、マンガンやニッケル、鉄を含む化合物が非水電解質二次電池用正極活物質として精力的に研究されている。上記元素の中で、鉄は最も安価で環境負荷が低い材料であるため、鉄化合物は次世代非水電解質二次電池用正極活物質として大変魅力的である。
- 20 非水電解質二次電池用の鉄含有正極活物質として、これまで種々の鉄化合物が提案されてきた。これらの鉄化合物の中で、高容量活物質であるオキシ水酸化鉄 ( $\text{FeOOH}$ ) が近年特に注目されている。 $\text{FeOOH}$ には種々の結晶系が存在するが、中でも $\beta$ 型は $2 \times 2$ の比較的大きなトンネル構造を有している。この $\beta$ - $\text{FeOOH}$ を非水電解質二次電池の正極活物質に用いた場合、良好な電池特性
- 25 が得られることが期待される。

Amineらは高結晶 $\beta$ - $\text{FeOOH}$ のリチウム二次電池正極特性を調べた結果、該活物質が $0.1 \text{ mA/cm}^2$ の低電流密度で優れた充放電特性を示すことを報告している (J. Power Sources, 81-82, 221 (1999))。しかし、従来の高結晶 $\beta$ - $\text{FeOOH}$ には、より高い電流密度でサイクル

劣化が大きい欠点がある。

本発明は、従来にない新規な鉄化合物を正極活物質として適用することにより、安価で環境負荷が低い非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

## 5 発明の開示

本発明の正極活物質は、B、P、S、Li、Na、K、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Pb、Snからなる群から選ばれたすくなくとも一種の元素を含む $\beta$ -FeOOHであって、さらにCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法で、半値幅Yが $0.3^\circ < Y(2\theta)$ の(110)面回折ピークを示すことを特徴とする。ここで、(110)面回折ピークの半値幅が $0.3^\circ$ よりも小さい物質を高結晶性物質、より大きな物質を非晶質物質としてそれぞれ定義すると、本発明の $\beta$ -FeOOHは非晶質物質である。このような結晶性の低い $\beta$ -FeOOHは、高結晶性の $\beta$ -FeOOHと比べて良好なサイクル性能を示す。この理由はまだ明らかではないが、B、P、S、Li、Na、K、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Pb、Snが活物質内で柱の役割を果たし、その結果非晶質構造を安定化すると推察される。(110)面回折ピークの半値幅Yが上記値の範囲に限定される理由は、この範囲を越えて半値幅が小さくなると該活物質が高結晶性化合物となり、前述したようにサイクル性能が劣化する。

このような正極活物質は、鉄塩が溶解した水溶液、好ましくは酸性水溶液、特に好ましくは塩酸溶液に、B、P、S、Li、Na、K、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Pb、Snからなる群から選ばれたすくなくとも一種の元素を含む塩を添加し、得られた水溶液を $40^\circ\text{C}$ から $100^\circ\text{C}$ の範囲内で加水分解することによって得られる。

上記鉄塩が塩化第二鉄( $\text{FeCl}_3$ )、バナジウム塩が $\text{VOSO}_4$ の場合、 $\text{FeCl}_3$ と $\text{VOSO}_4$ のモル比が $0 < (\text{VOSO}_4/\text{FeCl}_3) < 0.1$ となるような割合で溶解した水溶液を $40^\circ\text{C}$ から $100^\circ\text{C}$ の範囲内で加水分解し、1日以上熟成、濾過、水洗、乾燥することによって、バナジウムを含有した本発明正極活物質が得られる。 $\text{FeCl}_3$ と $\text{VOSO}_4$ のモル比が上記値の範囲内に限定される

理由は、この値を超えると  $\beta\text{-FeOOH}$  とは異なる構造の化合物が得られるからである。

また、高結晶性の  $\beta\text{-FeOOH}$  は、アスペクト比が大きな針状結晶であるために、それを電池活物質として用いた場合、粒子間接触面積が小さい。したがって、粒子間の電子導電性を良好とするために多量の導電剤が必要であり、その結果、活物質密度が低くなる欠点がある。

これに対して、粒子のアスペクト比が 5 以下である非晶質  $\beta\text{-FeOOH}$  を用いる本発明によれば、粒子が蜜に充填され、その結果、粒子間の接触が良好となる。したがって、添加する導電剤の量が少量ですみ、その結果、活物質密度が高くなる。また、粒子間で接触する面積が大きいために、活物質の結晶格子が膨張・収縮した場合においても粒子間の良好な接触が保たれる。このような特徴を有する本発明非晶質  $\beta\text{-FeOOH}$  を非水電解質二次電池の正極活物質に用いた場合、従来の高結晶  $\beta\text{-FeOOH}$  と比べて、電極のサイクル性能が著しく向上する。

本発明の非晶質  $\beta\text{-FeOOH}$  は、粒子のアスペクト比が 5 以下であれば、一次粒子であっても、一次粒子の凝集体であってもよい。凝集体のアスペクト比が 5 以下であれば、その一次粒子のアスペクト比が 5 以上であってもよい。本発明  $\beta\text{-FeOOH}$  の具体的な粒子形状としては、柱状、紡錘状、棒状などが例示される。

上述したアスペクト比は、個々の粒子のアスペクト比の平均値を意味する。具体的には、ランダムに選択された 50 個の粒子を顕微鏡観察し、それぞれについて求められたアスペクト比を 50 で平均した値を活物質粒子のアスペクト比として定義する。したがって、アスペクト比が 5 以下の活物質とは、個々の粒子のアスペクト比の平均値が 5 以下であることを意味する。

ここで、個々の粒子のアスペクト比は、 $\beta\text{-FeOOH}$  粒子の縦横比、すなわち、粒子の（長軸の長さ／短軸の長さ）の比を表わす。アスペクト比が大きくなるにしたがって、粒子の形状は細長くなる。特に、粒子のアスペクト比が 2 以下の場合に、 $\beta\text{-FeOOH}$  を備えた電極のサイクル性能は著しく向上する。

また、本発明者らは、非晶質  $\beta\text{-FeOOH}$  の粒径とその充放電特性について検討を重ねた結果、粒子のモード径が  $10\text{ }\mu\text{m}$  以下で、さらに、 $\text{CuK}\alpha$  線を用

いたX線回折法で、半値幅 $Y$ が $0.3^\circ < Y(2\theta)$ の $(110)$ 面回折ピークを示す非晶質 $\beta\text{-FeOOH}$ を正極活物質として用いた非水電解質二次電池が良好なサイクル性能を示すことを初めて見出した。

この非晶質 $\beta\text{-FeOOH}$ の粒子のモード径は $10\mu\text{m}$ 以下とする必要があり、より好ましくは $6\mu\text{m}$ 以下である。粒子のモード径が $10\mu\text{m}$ 以下に限定される理由は、モード径がより大きくなると、活物質のサイクル性能が著しく低下するからである。ここで粒子の「モード径」とは粒度分布曲線の最大値、つまり、その粉体中に最も多く含まれる粒子径を意味し、 $D_m$ で表される（粉体—理論と応用、久保輝一郎他編、丸善、1979年発行）。

- 10 また、ここで粒子形状は、一次粒子でも、一次粒子の凝集体でも、あるいは一次粒子とその凝集体の混合物でもよい。一次粒子あるいはその凝集体のモード径が $10\mu\text{m}$ 以下であればよい。この正極活物質を非水電解質二次電池に用いる場合には、一次粒子よりも凝集体の方が活物質として好ましい。その理由は、凝集体を活物質として用いた方が、正極中の導電剤の量を少なくすることができ、その結果、電池エネルギー密度をより高くすることができるからである。

- 20 本発明の非晶質 $\beta\text{-FeOOH}$ をリチウム二次電池の正極活物質として用いた場合、リチウムの挿入・脱離に伴い活物質の結晶性が低下し、さらに構造も大きく変化する。充放電後の本発明非晶質 $\beta\text{-FeOOH}$ は、 $\text{CuK}\alpha$ 線のX線回折測定で、約 $19^\circ$ 、 $26^\circ$ 、 $32^\circ$ に新たに回折ピークを示す。そこで非晶質 $\beta\text{-FeOOH}$ に、あらかじめ $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Sn}$ からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を含有させることにより、サイクル性能が向上する。この理由は、これらの元素が結晶内で柱の役割を果たし、非晶質構造を安定化する効果があるからと推察される。

- 25 また、本発明の非晶質 $\beta\text{-FeOOH}$ 中における上記元素の含有量は $0.1\text{wt}\%$ 以上とする必要がある。含有量が $0.1\text{wt}\%$ 以上の時サイクル性能が著しく向上するが、一定以上添加してもサイクル性能向上への効果は変化しない。一方、非晶質 $\beta\text{-FeOOH}$ 中の上記元素の添加量が多くなると、放電容量が減少するため、これらの元素の添加量は、 $0.1\text{wt}\%$ 以上で、できるだけ少量と

することが好ましい。

## 図面の簡単な説明

第1図は、非水電解質二次電池の分解斜視図

5 第2図は、正極板の拡大断面図

第3図は、負極板の拡大断面図

第4図は、実施例電池A1、A2および比較電池B1、B2に用いられた正極活物質のX線回折パターン

第5図は、実施例電池A1、A2および比較電池B1の初期充放電特性のグラフ

10 第6図は、実施例電池A1、A2および比較電池B1の各サイクルにおける放電容量を示すグラフ

第7図は、実施例電池A1に用いられた正極活物質の、(a) 充電状態、(b) 放電状態、および(c) 充放電前におけるX線回折パターン。図中、\*印は、充放電によって新たに出現した回折ピークを示す。

15 第8図は、実施例電池A3に用いられた正極活物質のX線回折パターン

第9図は、実施例電池A3に用いられた正極活物質の走査電子顕微鏡写真

第10図は、実施例電池A3および比較電池B1の各サイクルにおける放電容量を示すグラフ

20 第11図は、導電剤添加量と10サイクル目における放電容量との関係を示すグラフ

第12図は、放電容量維持率と正極活物質粒子中のA1含有量との関係を示すグラフ

第13図は、放電容量維持率と正極活物質粒子のモード径との関係を示すグラフ

## 25 発明を実施するための最良の形態

つぎに、本発明の好ましい実施形態について説明する。

本発明の非晶質 $\beta$ -FeOOHの製造方法を例示すれば、鉄塩が溶解した水溶液、好ましくは酸性水溶液、特に好ましくは塩酸溶液に、B、P、S、Li、Na、K、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、

Zn、Zr、Pb、Snからなる群から選ばれたすくなくとも一種の元素を含む塩を添加し、得られた水溶液を40℃から100℃の範囲内で加水分解することによって得られる。添加する塩としては硫酸塩が特に好ましい。硫酸塩が特に好ましい理由は、収率が著しく向上するからである。なお、加水分解後に、1日以  
 5 上熟成、濾過、水洗、乾燥することが好ましい。この製造方法は極めて簡便であり、工業化プロセスとして大変優れている。

本発明の正極活物質の製造方法で用いられる鉄塩には、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeBr<sub>2</sub>、FeBr<sub>3</sub>、FeCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、FePO<sub>4</sub>、FeSO<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、(NH<sub>4</sub>)Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> が例示され、B、P、S、Li、Na、K、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Pb、Snを含む塩としては、NaBO<sub>2</sub>、Na<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、NaB<sub>5</sub>O<sub>8</sub>、Na<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>10</sub>、Na<sub>2</sub>B<sub>8</sub>O<sub>13</sub>、Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>、NaBr、NaBrO<sub>3</sub>、NaCl、NaClO<sub>3</sub>、NaI、NaNO<sub>3</sub>、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、NaPO<sub>3</sub>、Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、LiBr、LiCl、LiI、LiNO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>S、NaOH、KBr、KBrO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、KCl、KI、KNO<sub>3</sub>、K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、KOH、K<sub>2</sub>S、MgBr<sub>2</sub>、Mg(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、MgI<sub>2</sub>、Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、MgSO<sub>4</sub>、AlCl<sub>3</sub>、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、CaBr<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、CaI<sub>2</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、ScCl<sub>3</sub>、Sc<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、TiBr<sub>4</sub>、TiCl<sub>4</sub>、Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、TiOSO<sub>4</sub>、VOCl<sub>3</sub>、VOSO<sub>4</sub>、CrBr<sub>3</sub>、CrCl<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、MnBr<sub>2</sub>、MnCl<sub>2</sub>、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、MnSO<sub>4</sub>、CoBr<sub>2</sub>、CoCl<sub>2</sub>、CoI<sub>2</sub>、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CoSO<sub>4</sub>、NiBr<sub>2</sub>、Ni(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、NiCl<sub>2</sub>、NiI<sub>2</sub>、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、NiSO<sub>4</sub>、CuBr<sub>2</sub>、Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、CuCl<sub>2</sub>、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CuSO<sub>4</sub>、ZnBr<sub>2</sub>、Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、ZnI<sub>2</sub>、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、ZnSO<sub>4</sub>、ZrCl<sub>4</sub>、ZrI<sub>4</sub>、ZrOCl<sub>2</sub>、Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、SnBr<sub>2</sub>、SnCl<sub>2</sub>、SnCl<sub>4</sub>、SnF<sub>2</sub>、SnF<sub>4</sub>、SnSO<sub>4</sub>が例示される。塩にはこれらの水和物を用いること  
 10  
 15  
 20  
 25

ができ、それぞれの単独あるいは２種以上の混合物を用いることができる。

本発明の正極活物質を用いて非水電解質二次電池を構成する場合には、例えば第１図～第３図に示すような構造とすることができる。すなわち、正極用電極板１０と負極用電極板２０とが、例えばポリエチレン不織布からなるセパレータ３０を介して巻回されており、このようにして渦巻き状に積層された電極体４０が電池缶４１内に收容されている。電池缶４１は、円筒容器状の負極ケース４２の開放口を正極キャップ４３によって閉じられている。図示はしないが、電池缶内部に非水電解液が注入されている。

前記正極用電極板１０は、図２に示すように、例えば厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体１１の両面に正極合剤１２を保持した構造をとる。正極用電極板１０は、本発明の正極活物質に例えば結着剤や導電剤等を添加して、得られたペーストを集電体１１の両面に塗布し、これを乾燥および圧延することによって得られる。正極用電極板１０は、さらに所定幅に切断され、帯状として使用される。一方、図３に示すように、前記負極用電極板２０は、例えば銅箔からなる集電体２１の両面に負極合剤２２を保持した構造をとる。負極用電極板２０は、負極活物質を結着剤とともに混練して、得られたペーストを集電体２１の両面に塗布し、これを乾燥および圧延することによって得られる。負極用電極板２０は、さらに所定幅に切断され、帯状として使用される。このようにして得られた帯状の正極用および負極用電極板は、前記セパレータ３０を介して巻回される。

本発明の非水電解質二次電池で用いられる負極材料には、金属リチウムまたは／およびリチウムイオンを吸蔵放出することが可能な物質が用いられる。リチウムイオンを吸蔵、放出することが可能な物質としては、黒鉛、非晶質炭素、酸化物、窒化物、およびリチウム合金が例示される。リチウム合金としては、リチウムとアルミニウム、亜鉛、ビスマス、カドミウム、アンチモン、シリコン、鉛、錫との合金が例示される。

本発明の非水電解質二次電池で用いられる非水電解質としては、非水電解液でも、ポリマー電解質、固体電解質であってもよい。非水電解液に用いられる溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、

スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1、2-ジメトキシエタン、1、2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒およびこれらの混合溶媒が例示され、また、その溶質として、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_3)_2$ および $\text{LiN}(\text{COCF}_2\text{CF}_3)_2$ などの塩、もしくはこれらの混合物が例示される。

以下に、本発明非晶質 $\beta\text{-FeOOH}$ を正極活物質に備えた非水電解質二次電池を、実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

#### [実施例1]

25℃で、 $1\text{ dm}^3$ の水に、0.1モルの $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、および、0.0066モルの $\text{TiBr}_4$ とともに溶解させた。つぎに、この溶液を $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 程度のゆっくりした速度で加熱し、 $85^\circ\text{C}$ で2日保った。生成した沈殿をろ過し、蒸留水でよく洗浄した後、 $80^\circ\text{C}$ で乾燥させることにより、本発明の正極活物質を得た。

つぎに、上記正極活物質75重量部に、アセチレンブラック20重量部と、ポリフッカビニリデン(PVDF)5重量部とを加え、さらにN-メチルー2ピロリドンと湿式混合してスラリーにした。このスラリーを集電体であるアルミニウムメッシュの両面に塗付し、このようにして得られた電極体を $80^\circ\text{C}$ で乾燥させた。さらに、この電極体を $1\text{ t}/\text{cm}^2$ で加圧成形し、つぎに真空下にて $100^\circ\text{C}$ で乾燥することによって、大きさ $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ の正極を作製した。

最後に、上記正極を用いて、本発明の正極活物質を備えた本実施例電池(A1)を製作した。負極に金属リチウム、非水電解液に、 $1\text{ mol}/\text{l}$ の $\text{LiClO}_4$ が溶解した、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比率1:1の混合溶媒を用い、フラッドタイプの電池を製作した。

#### [実施例2]

25℃で、 $1\text{ dm}^3$ の水に、0.1モルの $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、および、0.



0.033モルの $\text{VO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ をともに溶解させた。つぎに、この水溶液を $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 程度のゆっくりした速度で加熱し、 $80^\circ\text{C}$ で2日保った。生成した沈殿物をろ過し、蒸留水でよく洗浄した後、 $80^\circ\text{C}$ で乾燥させることにより、本発明の正極活物質を得た。

- 5      最後に、上記正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、本実施例電池(A2)を製作した。

[比較例1]

- 25 $^\circ\text{C}$ で、 $1\text{ dm}^3$ の水に、0.1モルの $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を溶解させた。つぎに、この水溶液を $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 程度のゆっくりした速度で加熱し、 $60^\circ\text{C}$ で2  
10    日保った。生成した沈殿物をろ過し、蒸留水でよく洗浄した後、 $80^\circ\text{C}$ で乾燥させることにより正極活物質を得た。

最後に、上記正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池(B1)を製作した。

[比較例2]

- 15    25 $^\circ\text{C}$ で、 $1\text{ dm}^3$ の水に、0.1モルの $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、および、0.012モルの $\text{VO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ をともに溶解させた。つぎに、この水溶液を $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 程度のゆっくりした速度で加熱し、 $70^\circ\text{C}$ で2日保った。生成した沈殿物をろ過し、蒸留水でよく洗浄した後、 $80^\circ\text{C}$ で乾燥させることにより正極活物質を得た。

- 20    最後に、上記正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池(B2)を製作した。

- 図4(a)、(b)、(c)、(d)に、それぞれ比較電池B1、B2、本実施例電池A1、A2に用いられた正極活物質のX線回折パターン( $\text{Cu K}\alpha$ 線)を示す。回折ピークの位置から、本実施例電池A1、A2、および比較電池B1に用いられた活物質はともに $\beta\text{-FeOOH}$ であることがわかった。一方、比較電池B2  
25    に用いられた活物質は、 $\beta\text{-FeOOH}$ とは全く異なる構造を有することが明らかとなった。

ICP発光分光分析によって、本実施例電池A1、A2に用いられた正極活物質には、それぞれTi、Vが約3wt%含まれることが確認された。一方、比較

電池 B 2 に用いられた正極活物質には、V が約 25 wt % 含まれることがわかった。

本実施例電池 A 2 および比較電池 B 2 を比較すると、前者の活物質は、モル比で  $(\text{VOSO}_4 / \text{FeCl}_3) < 0.1$  となる条件で得られたのに対し、後者の活物質は、モル比で  $(\text{VOSO}_4 / \text{FeCl}_3) > 0.1$  となる条件で合成された。したがって、 $\text{FeCl}_3$  と  $\text{VOSO}_4$  とが、モル比で  $(\text{VOSO}_4 / \text{FeCl}_3) < 0.1$  となる条件でともに溶解した水溶液を加水分解することによって、本発明非晶質  $\beta\text{-FeOOH}$  が得られることがわかった。

本実施例電池 A 1、A 2、および比較電池 B 1 に用いられた活物質に関する (110) 面回折ピークの半値幅は、それぞれ約  $0.5^\circ$ 、 $1.2^\circ$ 、 $0.2^\circ$  であった。したがって、本実施例電池 A 1、A 2、および比較電池 B 1 に用いられた正極活物質は、それぞれ非晶質  $\beta\text{-FeOOH}$ 、および高結晶  $\beta\text{-FeOOH}$  であることがわかった。

#### [充放電特性]

上記のようにして製作した本実施例電池 A 1、A 2、および、比較電池 B 1、B 2 について、一定電流で 10 サイクルの充放電試験を実施した。充電、放電終始電圧をそれぞれ 4.3 V、1.6 V とした。

図 5 は本実施例電池および比較電池の初期充放電特性、図 6 は本実施例電池および比較電池の各サイクルにおける放電容量を示したものである。これらの図において、記号●は本実施例電池 A 1 の、記号▲は本実施例電池 A 2 の、また記号□は比較電池 B 1 の特性を示したものである。ここで、放電容量は、正極活物質 1 g 当りの電気量 ( $\text{mAh/g}$ ) として表現されている。

図 5 は本実施例電池および比較電池の初期充放電特性を示したものである。電流値を  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  とした。本実施例電池の方が比較電池と比べて充電容量、放電容量ともに大きく、優れた充放電特性を示すことがわかった。

さらに、図 6 に本実施例電池および比較電池の各サイクルにおける放電容量を示す。電流値を  $0.2 \text{ mA/cm}^2$  とした。明らかに、本実施例電池の方が比較電池よりも良好なサイクル性能を示すことがわかった。

本実施例電池 A 1 を 4.3 V で充電または 1.6 V で放電後、それぞれの電池

を解体し、用いた正極活物質のX線回折測定を行った。充電および放電生成物のX線回折パターンをそれぞれ図7(a)、(b)に示す。また、本実施例電池A1に用いられた活物質の、充放電前におけるX線回折パターンを図7(c)に示す。図7(a)、(b)と(c)を比較すると、充放電を行うことによって活物質の回折ピーク強度が著しく低下し、さらに、約 $19^\circ$ 、 $26^\circ$ 、 $32^\circ$ に新たに回折ピークが出現することがわかる。また、図7(b)から、放電状態では、約 $43^\circ$ および $63^\circ$ に新たにピークが出現することがわかる。したがって、本発明非晶質 $\beta\text{-FeOOH}$ をリチウム二次電池用正極活物質に用いた場合、リチウム挿入・脱離反応によって、その結晶性がさらに低下し、構造も大きく変化することが明らかとなった。なお、図7(a)、(b)において、約 $38^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $65^\circ$ に観察される強度の大きなピークは、集電体として用いたアルミニウムによるものである。

#### [実施例3]

$25^\circ\text{C}$ で、 $1\text{ dm}^3$ の水に、0.1モルの $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、および、0.1モルの $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ をともに溶解させた。つぎに、この水溶液を $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 程度のゆっくりした速度で加熱し、 $80^\circ\text{C}$ で2日保った。生成した沈殿物をろ過し、蒸留水でよく洗浄した後、 $80^\circ\text{C}$ で乾燥させることにより、本発明の正極活物質を得た。

最後に、上記正極活物質を70重量部、アセチレンブラックを20重量部、PVdFを10重量部としたこと以外は実施例1と同様にして、正極を作製し、本実施例電池(A3)を製作した。

#### [実施例4]

実施例3と同様にして、本発明の正極活物質を得た。つぎに、前記正極活物質を75重量部、アセチレンブラックを15重量部、PVdFを10重量部としたこと以外は実施例1と同様にして、正極を作製し、本実施例電池(A4)を製作した。

#### [実施例5]

実施例3と同様にして、本発明の正極活物質を得た。つぎに、前記正極活物質を80重量部、アセチレンブラックを10重量部、PVdFを10重量部とした

こと以外は実施例 1 と同様にして、正極を作製し、本実施例電池 (A 5) を製作した。

[実施例 6]

25℃で、1 dm<sup>3</sup>の水に、0.1モルのFeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、および、0.033モルのAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・8H<sub>2</sub>Oをともに溶解させた。つぎに、この溶液を10℃/h程度のゆっくりした速度で加熱し、80℃で2日保った。生成した沈殿をろ過し、蒸留水でよく洗浄した後、80℃で乾燥させることにより、本発明の正極活物質を得た。

最後に、上記正極活物質を80重量部、アセチレンブラックを10重量部、PVdFを10重量部としたこと以外は実施例 1 と同様にして、正極を作製し、本実施例電池 (A 6) を製作した。

[実施例 7]

25℃で、1 dm<sup>3</sup>の水に、0.1モルのFeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、および、0.04モルのAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・8H<sub>2</sub>Oをともに溶解させた。つぎに、この溶液を10℃/h程度のゆっくりした速度で加熱し、80℃で2日保った。生成した沈殿をろ過し、蒸留水でよく洗浄した後、80℃で乾燥させることにより、本発明の正極活物質を得た。

最後に、上記正極活物質を80重量部、アセチレンブラックを10重量部、PVdFを10重量部としたこと以外は実施例 1 と同様にして、正極を作製し、本実施例電池 (A 7) を製作した。

[実施例 8]

25℃で、1 dm<sup>3</sup>の水に、0.1モルのFeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、および、0.05モルのAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・8H<sub>2</sub>Oをともに溶解させた。つぎに、この溶液を10℃/h程度のゆっくりした速度で加熱し、85℃で2日保った。生成した沈殿をろ過し、蒸留水でよく洗浄した後、80℃で乾燥させることにより、本発明の正極活物質を得た。

最後に、上記正極活物質を80重量部、アセチレンブラックを10重量部、PVdFを10重量部としたこと以外は実施例 1 と同様にして、正極を作製し、本実施例電池 (A 8) を製作した。

## [比較例 3]

比較例 1 と同様にして、正極活物質を得た。つぎに、前記正極活物質を 70 重量部、アセチレンブラックを 20 重量部、PVdF を 10 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様にして、正極を作製し、比較電池 (B 3) を製作した。

## 5 [比較例 4]

比較例 1 と同様にして、正極活物質を得た。つぎに、前記正極活物質を 75 重量部、アセチレンブラックを 15 重量部、PVdF を 10 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様にして、正極を作製し、比較電池 (B 4) を製作した。

## [比較例 5]

- 10 比較例 1 と同様にして、正極活物質を得た。つぎに、前記正極活物質を 80 重量部、アセチレンブラックを 10 重量部、PVdF を 10 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様にして、正極を作製し、比較電池 (B 5) を製作した。

## [比較例 6]

- 15 25℃で、1 dm<sup>3</sup>の水に、0.1モルのFeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、および、0.02モルのAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・8H<sub>2</sub>Oをともに溶解させた。つぎに、この溶液を10℃/h程度のゆっくりした速度で加熱し、80℃で2日保った。生成した沈殿をろ過し、蒸留水でよく洗浄した後、80℃で乾燥させることにより、正極活物質を得た。

- 20 最後に、上記正極活物質を80重量部、アセチレンブラックを10重量部、PVdFを10重量部としたこと以外は実施例1と同様にして、正極を作製し、比較電池(B6)を製作した。

## [比較例 7]

- 25 25℃で、1 dm<sup>3</sup>の水に、0.1モルのFeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、および、0.025モルのAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・8H<sub>2</sub>Oをともに溶解させた。つぎに、この溶液を10℃/h程度のゆっくりした速度で加熱し、80℃で2日保った。生成した沈殿をろ過し、蒸留水でよく洗浄した後、80℃で乾燥させることにより、正極活物質を得た。

最後に、上記正極活物質を80重量部、アセチレンブラックを10重量部、PVdFを10重量部としたこと以外は実施例1と同様にして、正極を作製し、比

較電池（B 7）を製作した。

図 8 に、本実施例電池 A 3 に用いられた正極活物質の X 線回折パターン（Cu K  $\alpha$  線）を示す。図 8 の回折ピークの位置から、本実施例電池 A 3 に用いられた活物質は  $\beta$ -FeOOH であることがわかった。また、（1 1 0）面回折ピークの半値幅は約 0. 7° であった。したがって、本実施例電池 A 3 に用いられた正極活物質は、非晶質  $\beta$ -FeOOH であることがわかった。なお、前述したように、比較電池 B 3 で用いられた活物質は高結晶  $\beta$ -FeOOH である。

X 線回折ピーク位置から求められた正方晶  $\beta$ -FeOOH の格子定数は、本実施例電池 A 3 に用いられた非晶質  $\beta$ -FeOOH に関して、 $a = 10. 50 \text{ \AA}$ 、 $c = 3. 03 \text{ \AA}$ 、比較電池 B 3 に用いられた高結晶  $\beta$ -FeOOH に関して、 $a = 10. 54 \text{ \AA}$ 、 $c = 3. 03 \text{ \AA}$  であった。従って、本発明の非晶質  $\beta$ -FeOOH の単位格子は、高結晶性  $\beta$ -FeOOH の単位格子と比べて、 $a$  軸方向に収縮していることがわかった。

図 9 に本実施例電池 A 3 に用いられた正極活物質の走査電子顕微鏡写真を示す。本実施例電池 A 3 に用いられた活物質は、その平均粒径が約  $4 \mu\text{m}$  であり、アスペクト比が 2 以下の粒子をもつことがわかった。一方、比較電池 B 3 に用いられた活物質は、長軸の長さが約  $0. 8 \mu\text{m}$ 、短軸の長さが約  $0. 1 \mu\text{m}$ 、アスペクト比が約 8 の針状粒子をもつことがわかった。

また、ICP 発光分光分析によって、本実施例電池 A 3 に用いられた  $\beta$ -FeOOH には Cu が 0. 07 wt % 含まれることが確認された。

本発明電池 A 3 を A 1 と同様にして、充電および放電後、電池を解体して正極活物質の X 線回折測定を行ったところ、充電および放電生成物の X 線回折パターンはそれぞれ図 7（a）、（b）と同様であった。

#### 〔充放電特性〕

上記のようにして製作した本実施例電池 A 3、A 4、A 5、および、比較電池 B 3、B 4、B 5 について、一定電流で 10 サイクルの充放電試験を実施した。充電終止電圧を 4. 3 V、放電終止電圧を 1. 6 V とし、電流値を  $0. 2 \text{ mA/cm}^2$  とした。

図 10 に、本実施例電池 A 3 および比較電池 B 3 の各サイクルにおける放電容

量を示す。図10において、記号■は本実施例電池A1の、また記号○は比較電池B3の各サイクルにおける放電容量を表す。図10から、本実施例電池の方が比較電池よりも良好なサイクル性能を示すことがわかった。

図11は、本実施例電池A3、A4、A5および比較電池B3、B4、B5に  
 5 関して、導電剤であるアセチレンブラックの添加量と10サイクル目における放電容量との関係を示したものである。なお、図11において、記号■は本実施例電池A3、A4、A5についての、また記号○は比較電池B3、B4、B5についての関係を示す。図11から、本実施例電池の方が比較電池と比べて、正極中の導電剤量が少量の場合においても高い放電容量を示すことがわかった。

10 つぎに、アスペクト比の異なる $\beta$ -FeOOHを用いて、実施例3と同様の電池を作製し、実施例3と同様の条件で充放電サイクル試験を行った。10サイクル目の放電容量を表1に示す。なお、表1の放電容量の値は10セルの平均値である。

表1

アスペクト比	放電容量 (mAh/g)
1.5	165
1.9	161
2.8	154
3.5	152
4.6	151
5.9	142
6.4	138
7.9	133

15

表1から明らかなように、 $\beta$ -FeOOHのアスペクト比が5以下の場合に放電容量は150mAh/gを越え、特にアスペクト比が2以下の場合に放電容量は160mAh/gを越えることがわかった。

ICP発光分光分析から、本実施例電池A6、A7、A8、および比較電池B

6、B 7に用いられた活物質中にA 1が含まれていることが確認された。そこでつぎに、A 1含有量と充放電特性との関係を調べた。なお、走査電子顕微鏡観察から、本実施例電池A 6、A 7、A 8、および比較電池B 6、B 7に用いられた活物質のアスペクト比が5以下であることが確認された。

5 図12は、10サイクル目における本実施例電池A 6、A 7、A 8、および比較電池B 6、B 7の放電容量維持率と、活物質中のA 1含有量との関係を示したものである。ここで、「放電容量維持率」を、初期放電容量に対する10サイクル目の放電容量の比として定義し、百分率で表す。明らかに、活物質中のA 1含有量が0.1wt%以上のとき、電池の放電容量維持率が著しく高くなることがわかった。

また、本実施例電池A 3を4.3Vで充電または1.6Vで放電後、それぞれの電池を解体し、用いた正極活物質のX線回折測定をおこなった。充電および放電生成物のX線回折パターンはそれぞれ図7(a)、(b)と同様であった。したがって、粒子のアスペクト比が5以下の本発明非晶質 $\beta$ -FeOOHをリチウム二次電池用正極活物質に用いた場合、リチウム挿入・脱離反応によって、その結晶性がさらに低下し、構造も大きく変化することが明らかとなった。

#### [実施例9]

25℃で、1dm<sup>3</sup>の水に、0.1モルのFeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、および、0.0033モルのLi<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>Oをともに溶解させた。つぎに、この溶液を100℃/h程度のゆっくりした速度で加熱し、60℃で2日保った。生成した沈殿をろ過し、蒸留水でよく洗浄した後、80℃で乾燥させることにより、本発明の正極活物質を得た。

最後に、上記正極活物質を80重量部、アセチレンブラックを10重量部、PVdFを10重量部としたこと以外は実施例1と同様にして、正極を作製し、本実施例電池(A 9)を製作した。

#### [実施例10]

25℃で、1dm<sup>3</sup>の水に、0.1モルのFeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、および、0.05モルのLi<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>Oをともに溶解させた。つぎに、この溶液を10℃/h程度のゆっくりした速度で加熱し、70℃で2日保った。生成した沈殿をろ



過し、蒸留水でよく洗浄した後、80℃で乾燥させることにより、本発明の正極活物質を得た。

最後に、上記正極活物質を80重量部、アセチレンブラックを10重量部、P V d Fを10重量部としたこと以外は実施例1と同様にして、正極を作製し、本  
5 実施例電池（A10）を製作した。

〔実施例11〕

25℃で、1 dm<sup>3</sup>の水に、0.1モルのF e C l<sub>3</sub>・6 H<sub>2</sub> O、および、0.1モルのL i<sub>2</sub> S O<sub>4</sub>・H<sub>2</sub> Oをともに溶解させた。つぎに、この溶液を10℃/h程度のゆっくりした速度で加熱し、90℃で2日保った。生成した沈殿をろ過  
10 し、蒸留水でよく洗浄した後、80℃で乾燥させることにより、本発明の正極活物質を得た。

最後に、上記正極活物質を80重量部、アセチレンブラックを10重量部、P V d Fを10重量部としたこと以外は実施例1と同様にして、正極を作製し、本  
実施例電池（A11）を製作した。

15 〔実施例12〕

25℃で、1 dm<sup>3</sup>の水に、0.1モルのF e C l<sub>3</sub>・6 H<sub>2</sub> O、および、0.01モルのM g S O<sub>4</sub>・7 H<sub>2</sub> Oをともに溶解させた。つぎに、この溶液を10℃/h程度のゆっくりした速度で加熱し、60℃で2日保った。生成した沈殿をろ過し、蒸留水でよく洗浄した後、80℃で乾燥させることにより、本発明の正極  
20 活物質を得た。

最後に、上記正極活物質を80重量部、アセチレンブラックを10重量部、P V d Fを10重量部としたこと以外は実施例1と同様にして、正極を作製し、本  
実施例電池（A12）を製作した。

〔実施例13〕

25 25℃で、1 dm<sup>3</sup>の水に、0.1モルのF e C l<sub>3</sub>・6 H<sub>2</sub> O、および、0.033モルのL i<sub>2</sub> S O<sub>4</sub>・H<sub>2</sub> Oをともに溶解させた。つぎに、この溶液を10℃/h程度のゆっくりした速度で加熱し、60℃で2日保った。生成した沈殿をろ過し、蒸留水でよく洗浄した後、80℃で乾燥させることにより、正極活物質を得た。

最後に、上記正極活物質を80重量部、アセチレンブラックを10重量部、PVdFを10重量部としたこと以外は実施例1と同様にして、正極を作製し、本実施例電池(A13)を製作した。

[比較例8]

- 5      25℃で、1 dm<sup>3</sup>の水に、0.1モルのFeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、および、0.03モルのCuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>Oをともに溶解させた。つぎに、この溶液を10℃/h程度のゆっくりした速度で加熱し、60℃で2日保った。生成した沈殿をろ過し、蒸留水でよく洗浄した後、80℃で乾燥させることにより、正極活物質を得た。

- 10      最後に、上記正極活物質を80重量部、アセチレンブラックを10重量部、PVdFを10重量部としたこと以外は実施例1と同様にして、正極を作製し、比較電池(B8)を製作した。

[比較例9]

- 15      実施例9と同様にして、本発明の正極活物質を得た。つぎに、前記正極活物質を70重量部、アセチレンブラックを20重量部、PVdFを10重量部としたこと以外は実施例1と同様にして、正極を作製し、比較電池(B9)を製作した。

[比較例10]

- 20      実施例10と同様にして、本発明の正極活物質を得た。つぎに、前記正極活物質を70重量部、アセチレンブラックを20重量部、PVdFを10重量部としたこと以外は実施例1と同様にして、正極を作製し、比較電池(B10)を製作した。

- 25      本実施例電池A9～A13および比較電池B8～B10に用いられた正極活物質のX線回折パターンは図8と同様であった。したがって、本実施例電池A9～A13および比較電池B8～B10に用いられた活物質はいずれも非晶質β-FeOOHであることがわかった。

表2に本実施例電池A9～A13および比較電池B8に関して、粒度分析で決定された各正極活物質粒子のモード径を示す。

表2

電池記号	粒子のモード径 ( $\mu\text{m}$ )
A 9	0. 6
A 1 0	3. 4
A 1 1	5. 1
A 1 2	6. 2
A 1 3	9. 5
B 8	13. 9

表 2 から、本実施例電池 A 9 ～ A 1 3 に用いられた活物質粒子のモード径が、いずれも  $10\mu\text{m}$  以下であることがわかった。また、SEM 観察から、本実施例電池 A 9 に用いられた活物質は、その大部分が一次粒子からなり、本実施例電池 A 1 0 ～ A 1 3 に用いられた活物質は、その大部分が一次粒子の凝集体からなることが確認された。

#### [充放電特性]

上記のようにして製作した本実施例電池 A 9 ～ A 1 3、および、比較電池 B 8 ～ B 1 0 について、一定電流で 10 サイクルの充放電試験を実施した。充電、放電終始電圧をそれぞれ 4. 3 V、1. 6 V とし、電流値を  $0. 2\text{mA}/\text{cm}^2$  とした。測定温度を  $25^\circ\text{C}$  とした。

図 1 3 は、10 サイクル目における本実施例電池 A 9 ～ A 1 3 および比較電池 B 8 の放電容量維持率と、各電池に用いられた正極活物質粒子のモード径との関係を示したものである。

図 1 3 から、活物質粒子のモード径が  $10\mu\text{m}$  以下、特に  $6\mu\text{m}$  以下のとき、電池の放電容量維持率が著しく高くなることが分かった。

粒度分析の結果、本実施例電池 A 6、A 7、A 8、および比較電池 B 6、B 7 に用いられた活物質粒子のモード径が、いずれも  $3\sim 5\mu\text{m}$  であることがわかった。したがって、図 1 2 の関係から、モード径が  $10\mu\text{m}$  以下であって、さらに A 1 含有量が 0. 1 wt % 以上の非晶質  $\beta\text{-FeOOH}$  を正極活物質として用いると、電池の放電容量維持率が著しく高くなることがわかった。

本実施例 9～13 では、活物質、アセチレンブラック、および P V d F の比を 80 : 10 : 10 とした。そこで、つぎに充放電特性に与える導電剤量の影響を調べた。比較電池 B 9 および B 10 に関して、上記比率を 70 : 20 : 10 とし

- 5    て充放電試験を行い、本実施例電池 A 9 および A 10 の充放電特性と比較した。その結果、比較電池 B 9 および B 10 の 10 サイクル目における放電容量維持率は同様であった。一方、導電剤量を 10 w t % とした場合、図 13 に示したように、本実施例電池 A 10 の方が A 9 と比べて高い放電容量維持率を示した。

- 10    本実施例電池 A 9 に用いられた活物質は、その大部分が一次粒子からなり、一方、本実施例電池 A 10 に用いられた活物質は、その大部分が凝集体からなる。したがって、活物質として凝集体を用いた方が、導電剤量を減らした場合においても、高い放電容量が維持されることがわかった。

- 15    本実施例では、負極材料に金属リチウムを用いた。しかし、正極活物質として、本発明正極活物質にリチウムを含有した化合物を用いた場合、負極材料として、黒鉛、非晶質炭素、酸化物、窒化物およびリチウム合金等を用いることができる。本発明活物質にリチウムを含有させる方法としては、上記実施例で示した電気化学的手法以外に、化学的手法が例示される。化学的手法には、本発明活物質を  $n$ -B u L i や L i I に代表される還元剤と反応させる方法が例示される。

### 産業上の可能性

- 20    以上述べたように、本発明によれば従来にない新規な鉄化合物を正極活物質として適用することにより、安価で環境負荷が低い非水電解質二次電池を提供することができる。

## 請求の範囲

1. B、P、S、Li、Na、K、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Pb、Snからなる群から選ばれた  
すくなくとも一種の元素を含む $\beta$ -FeOOHであって、さらにCuK $\alpha$ 線  
5 を用いたX線回折法で、半値幅Yが $0.3^\circ < Y(2\theta)$ の(110)面回折ピークを示す二次電池用正極活物質。
2. 鉄塩と、B、P、S、Li、Na、K、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Pb、Snからなる群から選ばれた  
少なくとも1種の元素を含む塩とが溶解した水溶液を、40℃から1  
10 00℃の範囲内で加水分解する工程を備えた請求の範囲第1項の二次電池用正極活物質の製造方法。
3. 請求の範囲第2項において、鉄塩が塩化第二鉄、バナジウム塩がVOSO<sub>4</sub>であり、FeCl<sub>3</sub>とVOSO<sub>4</sub>のモル比が $0 < (VOSO_4/FeCl_3) < 0.1$ となるような割合で溶解した水溶液を用いる二次電池用正極活物質  
15 の製造方法。
4. 粒子のアスペクト比が5以下の $\beta$ -FeOOHであって、さらにCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法で、半値幅Yが $0.3^\circ < Y(2\theta)$ の(110)面回折ピークを示す二次電池用正極活物質。
5. 粒子のモード径が10 $\mu$ m以下である $\beta$ -FeOOHであって、さらにCu  
20 K $\alpha$ 線を用いたX線回折法で、半値幅Yが $0.3^\circ < Y(2\theta)$ の(110)面回折ピークを示す二次電池用正極活物質。
6. 請求の範囲第4項または第5項において、正極活物質は、さらに、Li、Na、K、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Pb、Snからなる群から選ばれたすくなくとも一種の元素  
25 を含む。
7. 請求の範囲第4項または第5項において、Li、Na、K、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Pb、Snからなる群から選ばれたすくなくとも一種の元素の含有量が0.1wt%以上である。

8. 請求の範囲第4項、第5項、第6項、第7項の正極活物質を製造する方法であって、塩化第二鉄と、Li、Na、K、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Pb、Snからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含む塩とが溶解した水溶液を、40℃から100℃の範囲内で加水分解する工程を備える。

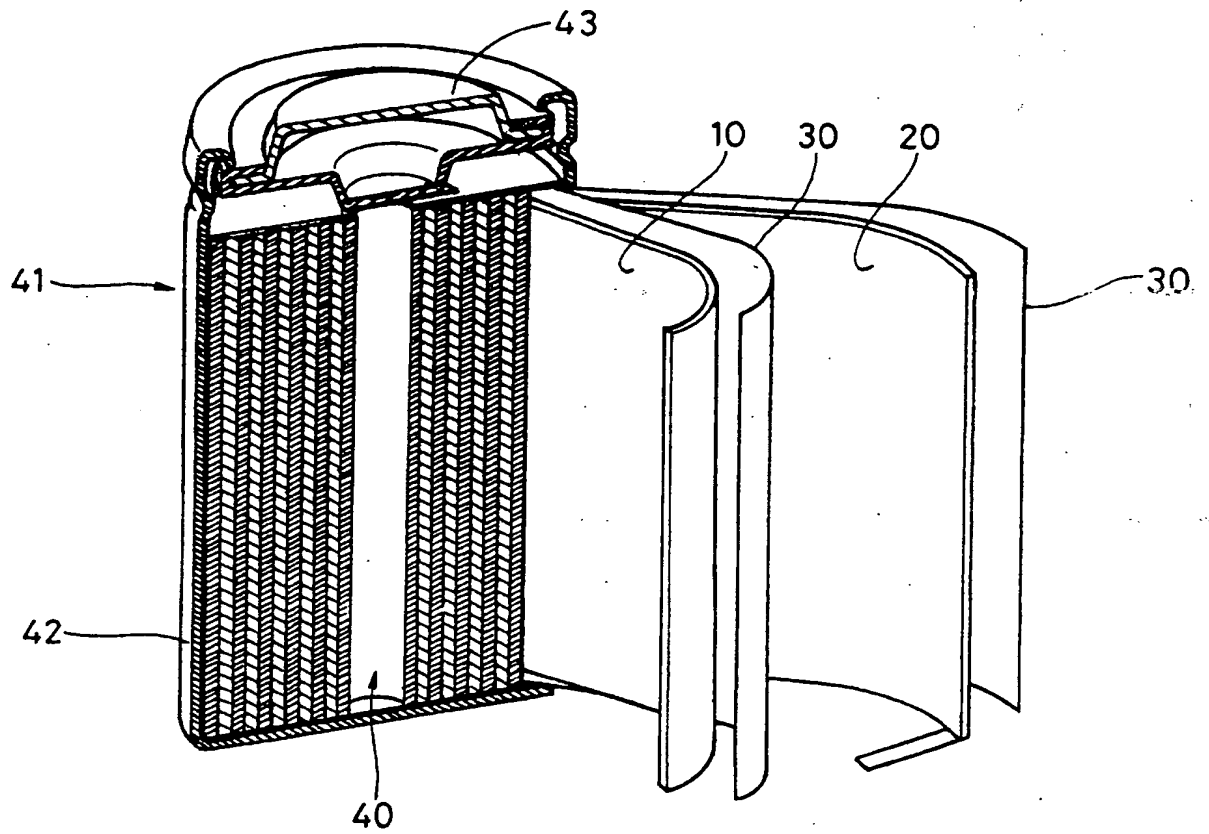
9. つぎの要素を備えた非水電解質二次電池。

(1) 金属リチウムおよび／またはリチウムイオンを吸蔵および放出することが可能な物質を負極活物質とする負極

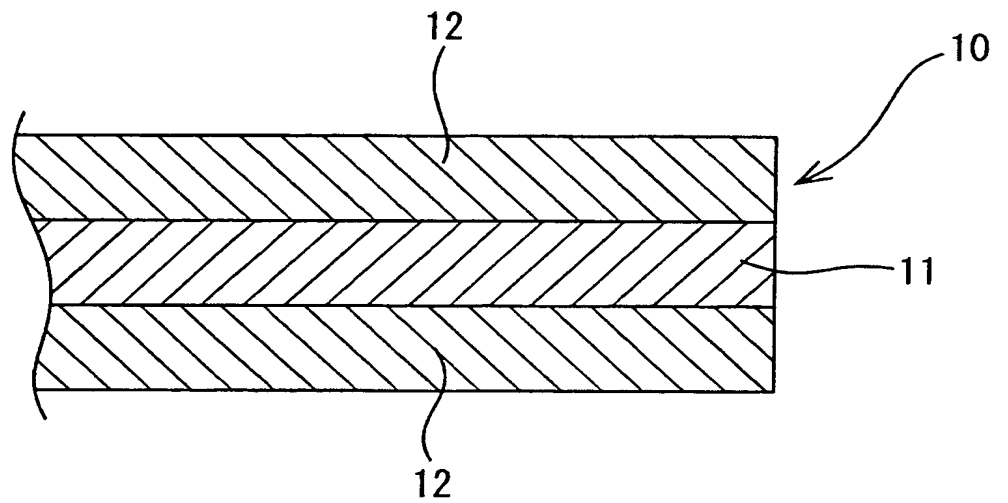
(2) 請求の範囲第1項、第4項、第5項、第6項、第7項の正極活物質を含む正極

(3) 前記負極および正極に接する電解質

第 1 図



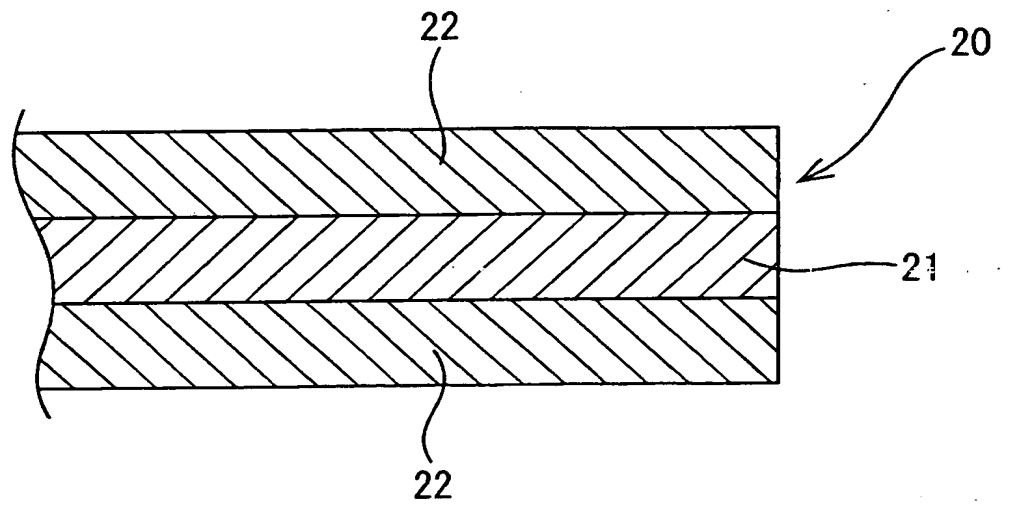
第 2 図

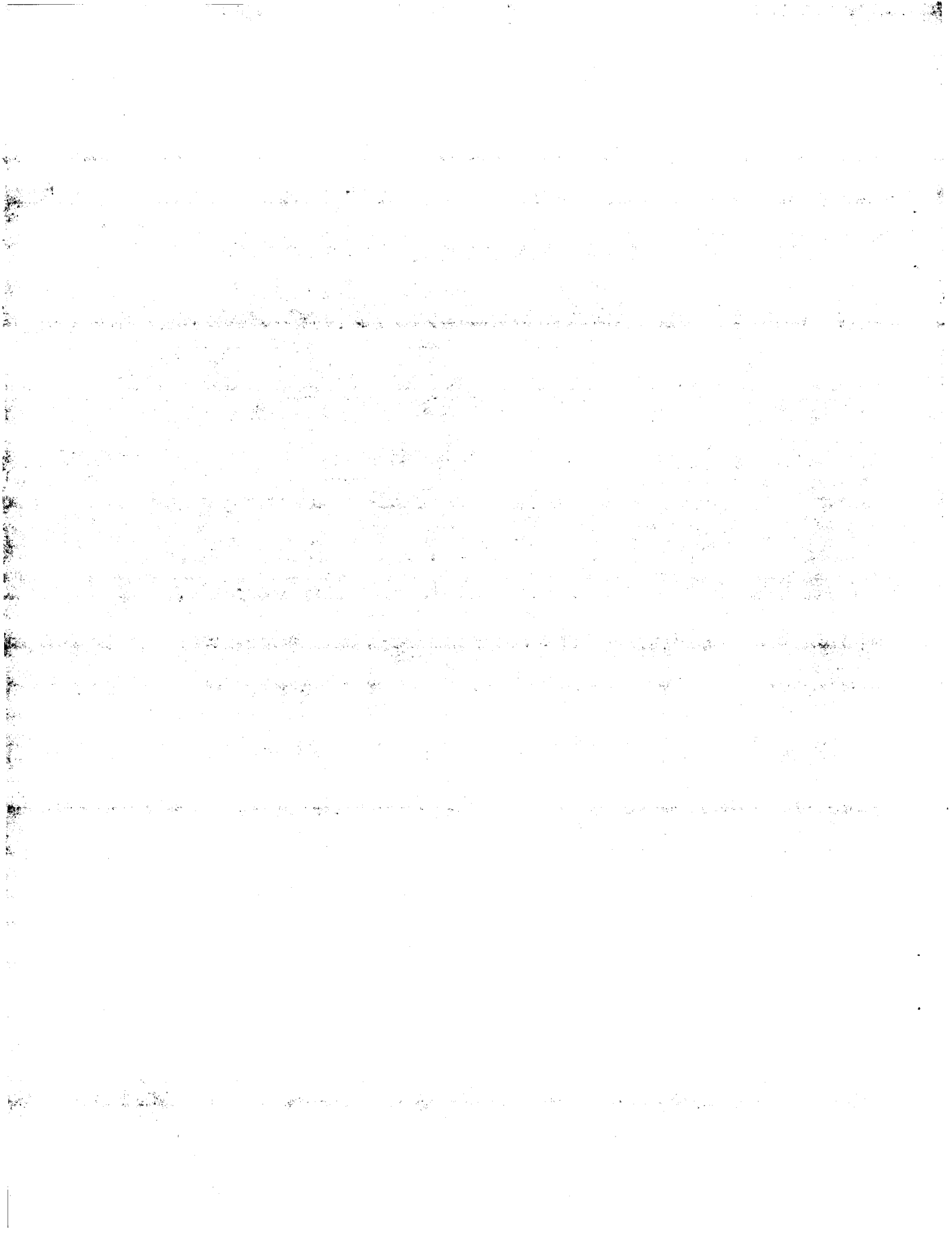




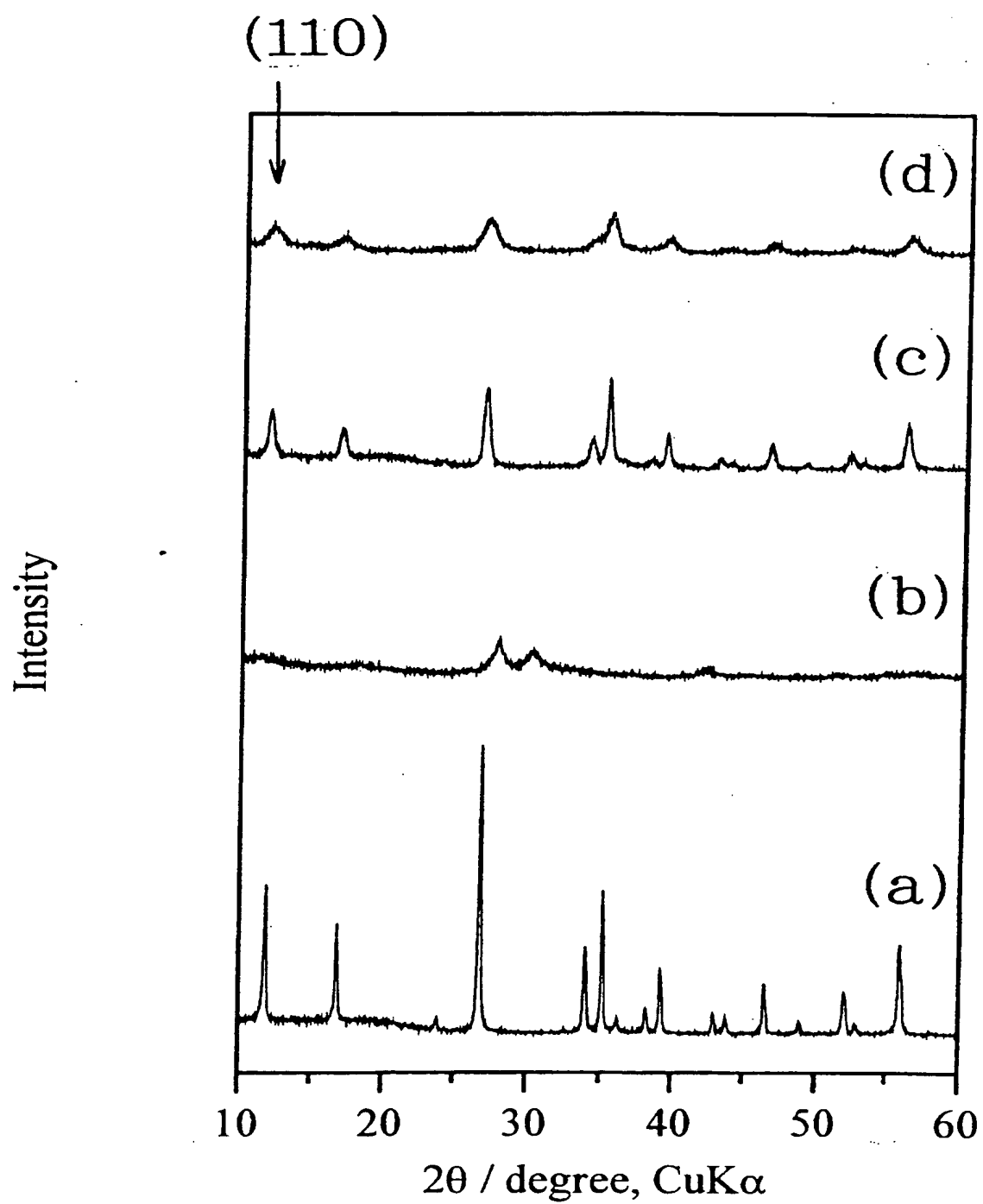


第 3 図



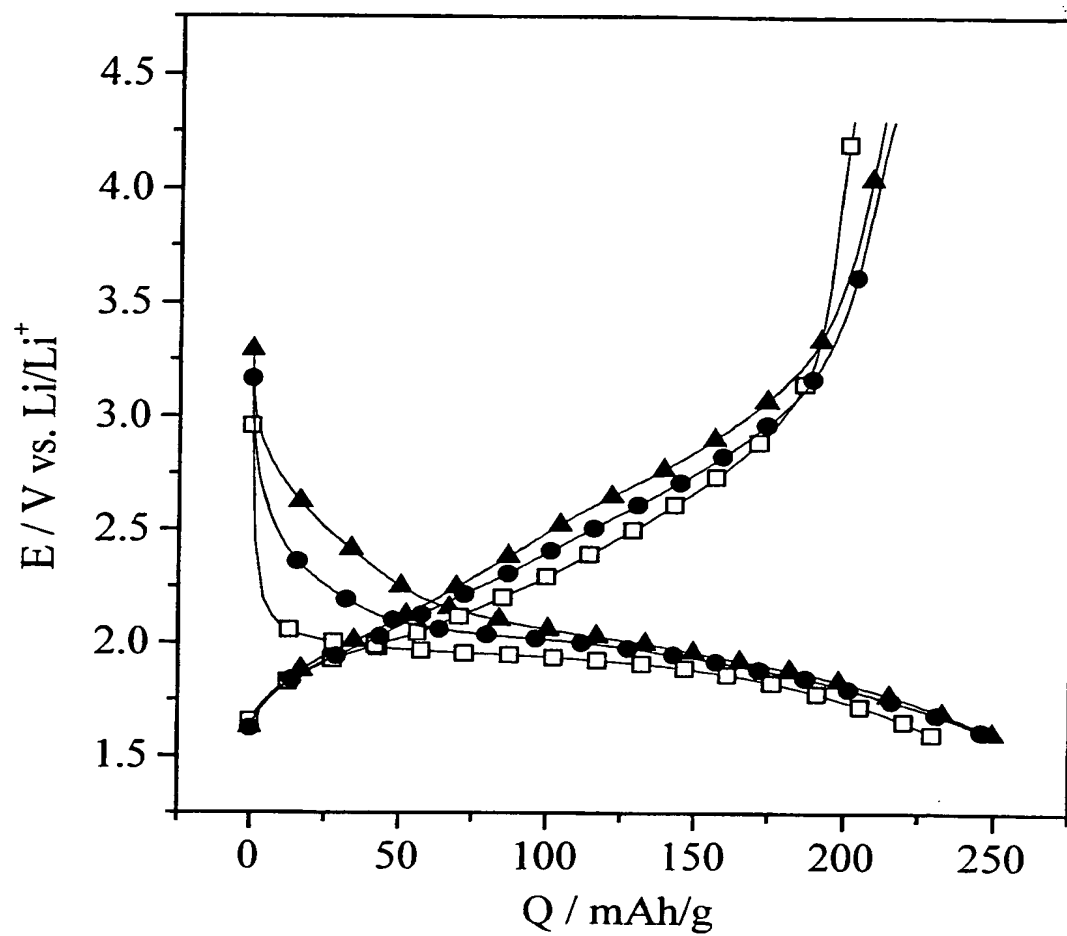


## 第 4 図



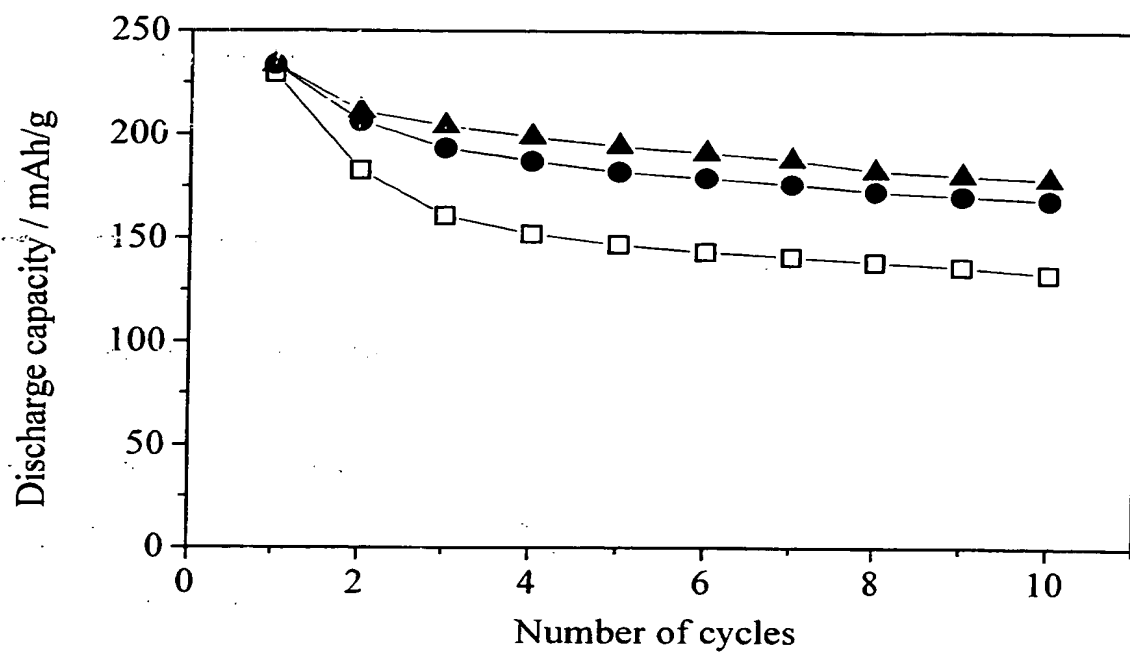


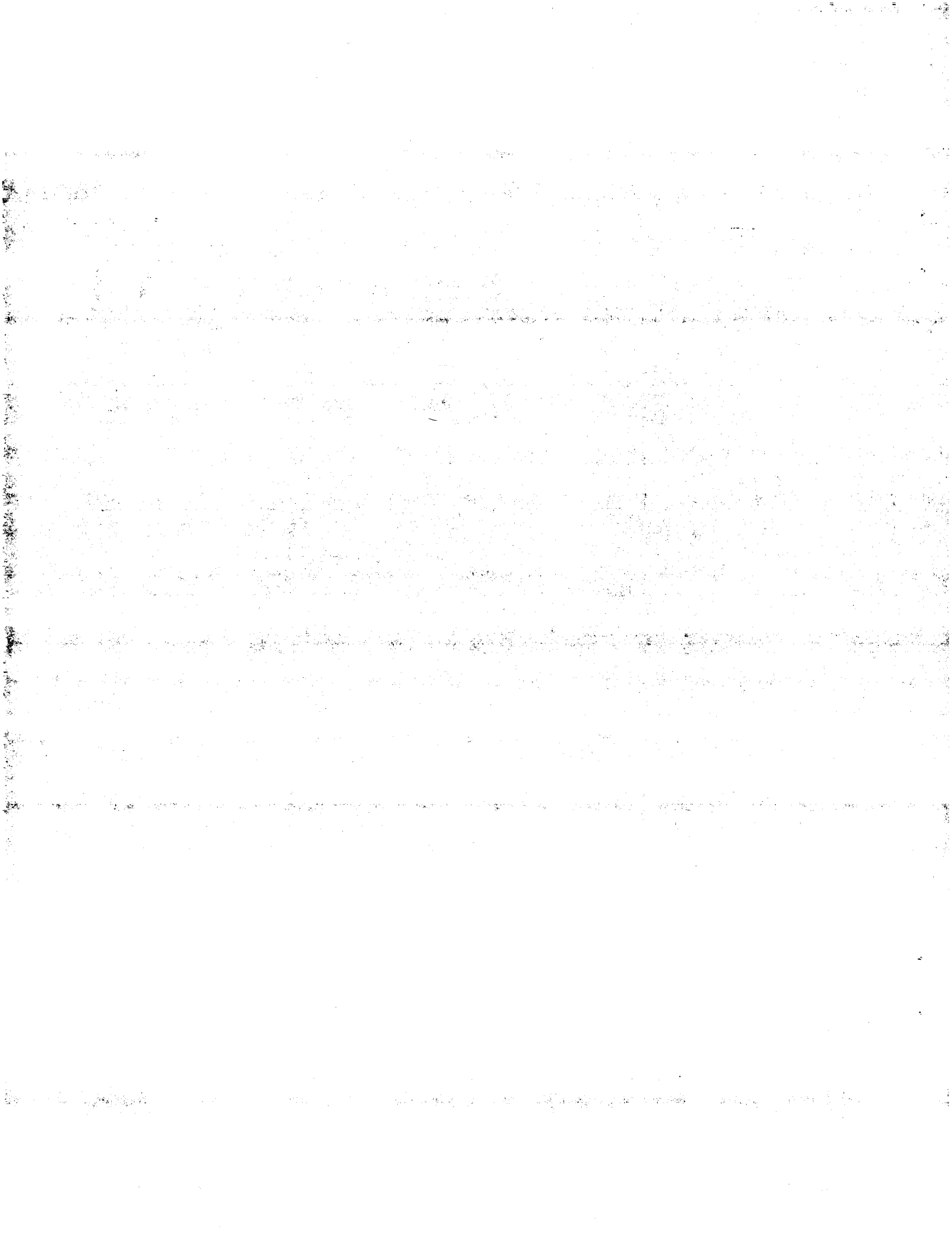
## 第 5 図





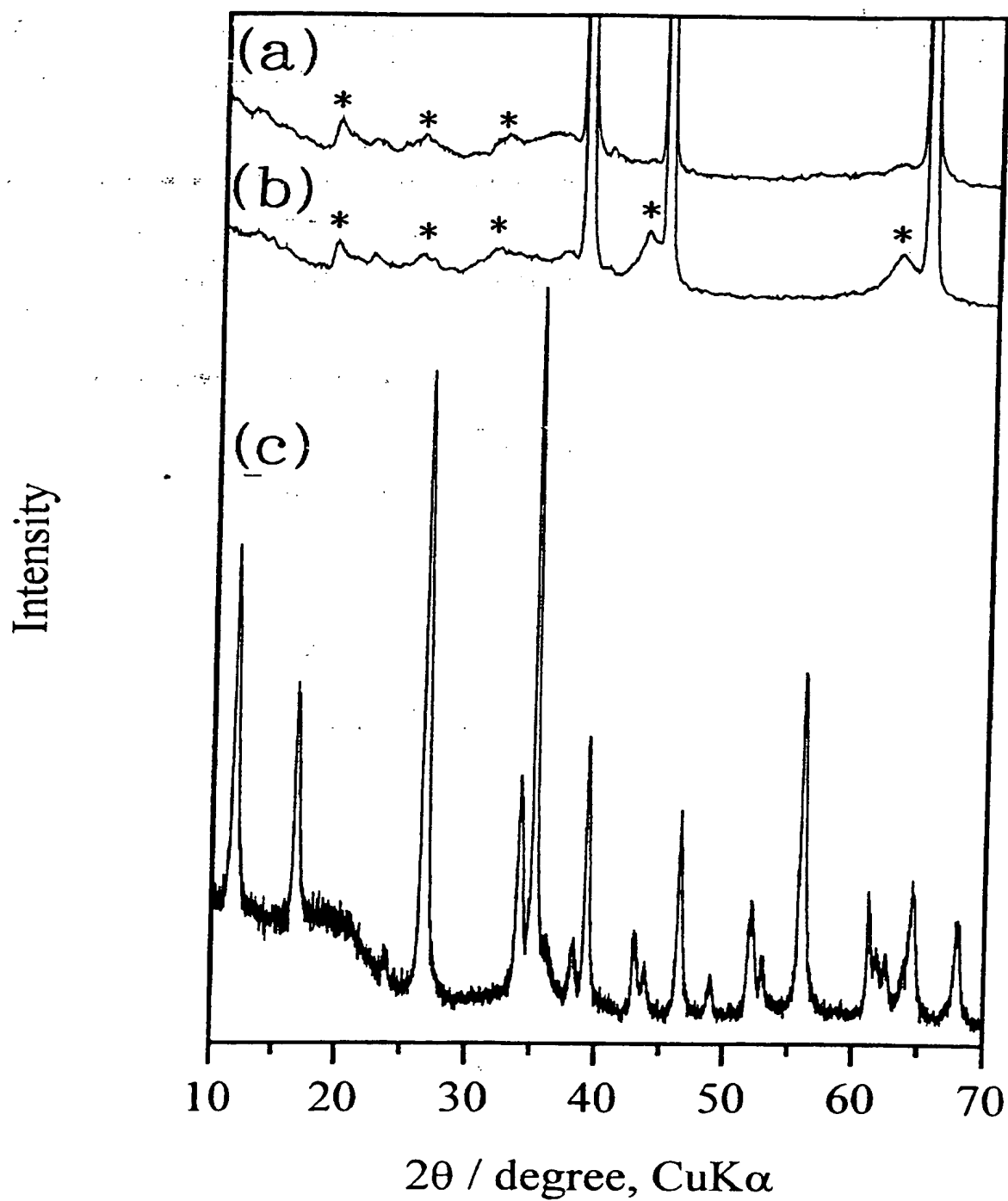
## 第 6 図





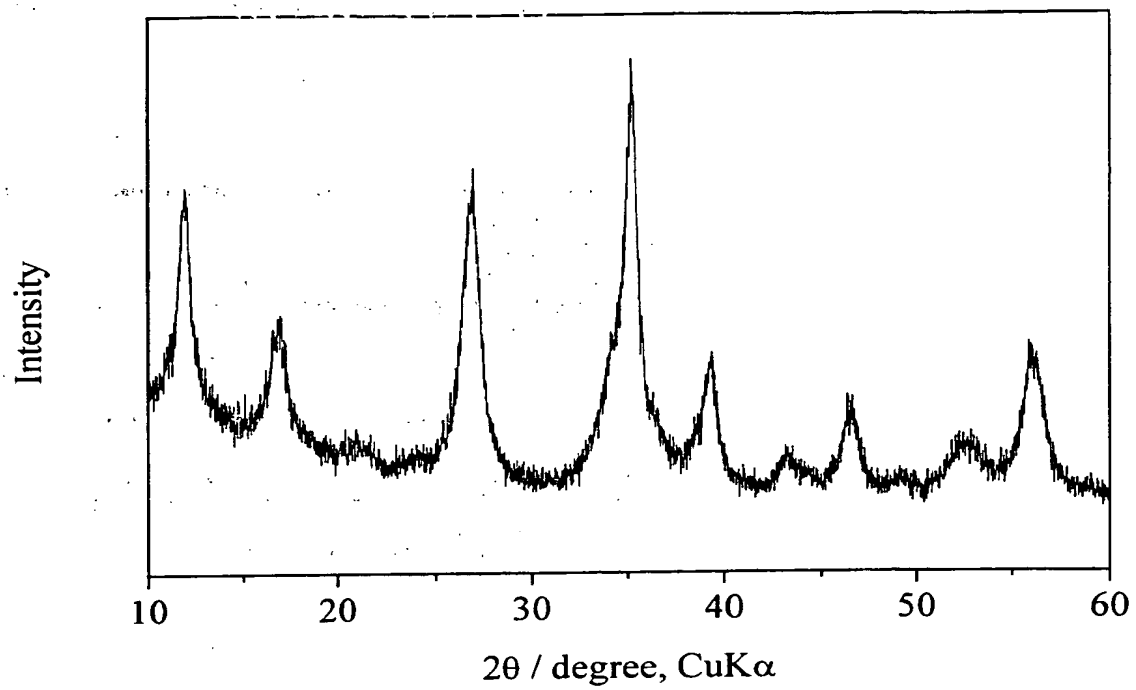


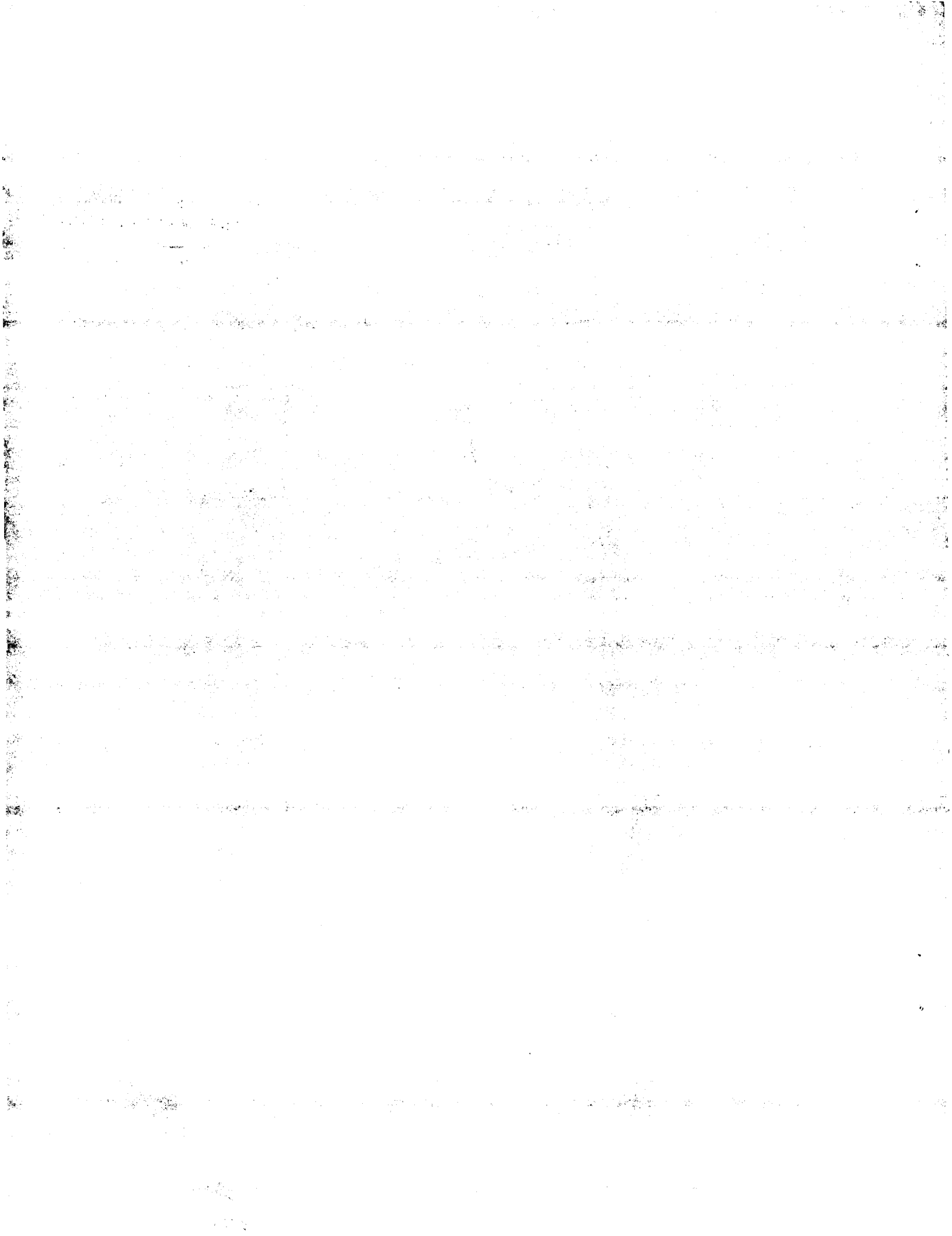
## 第 7 図



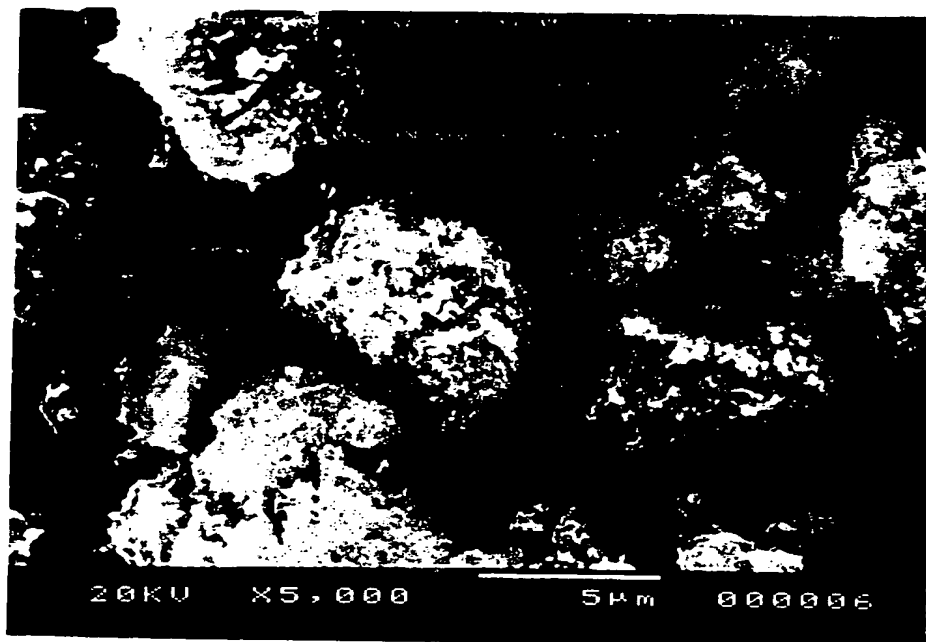


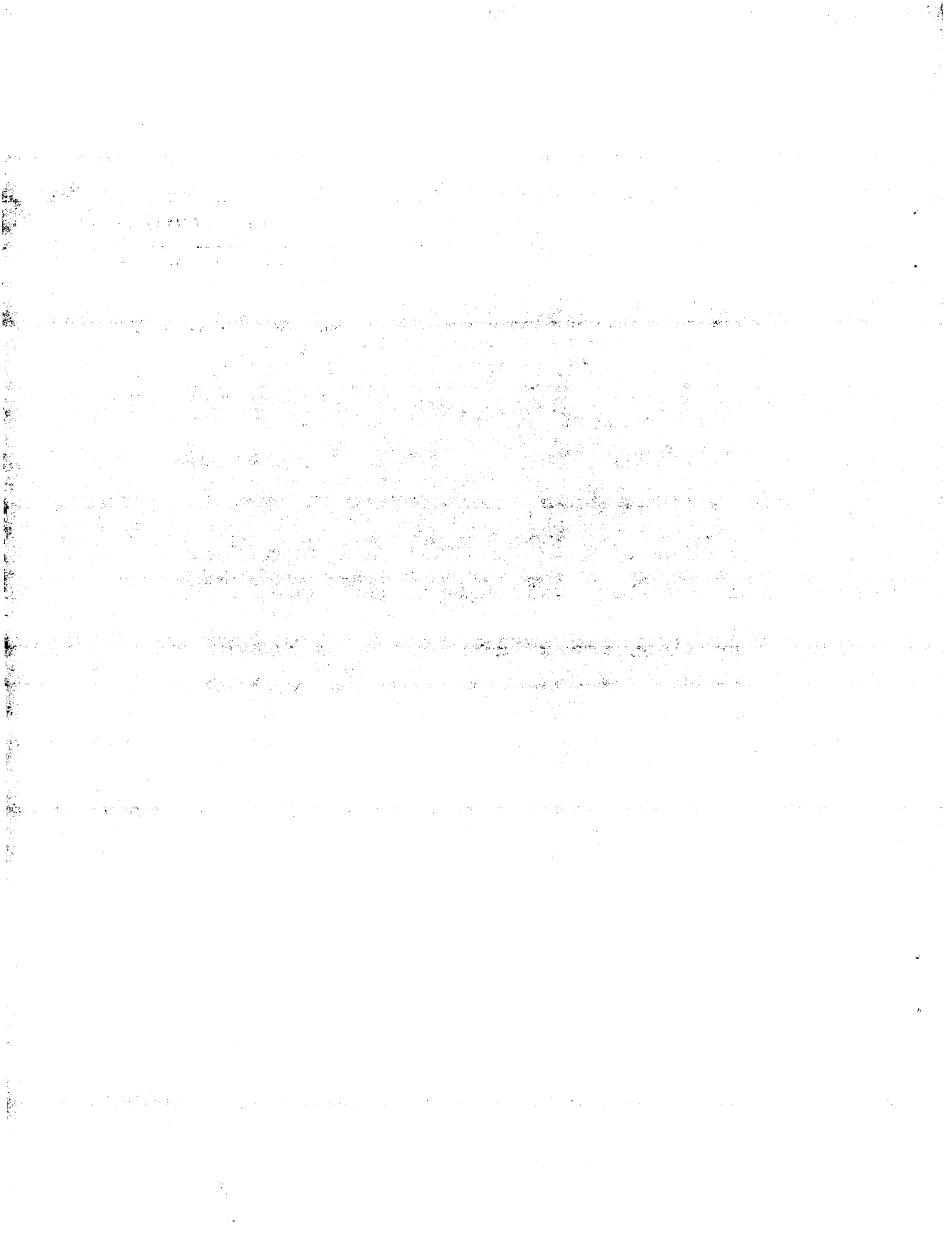
## 第 8 図



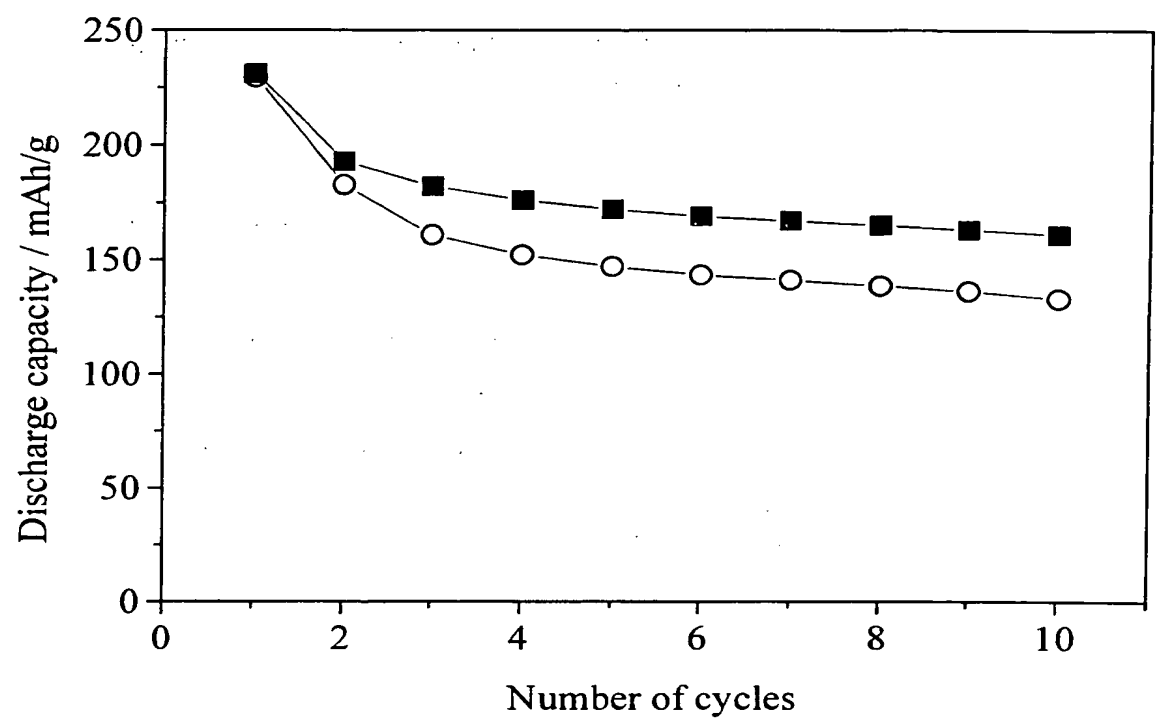


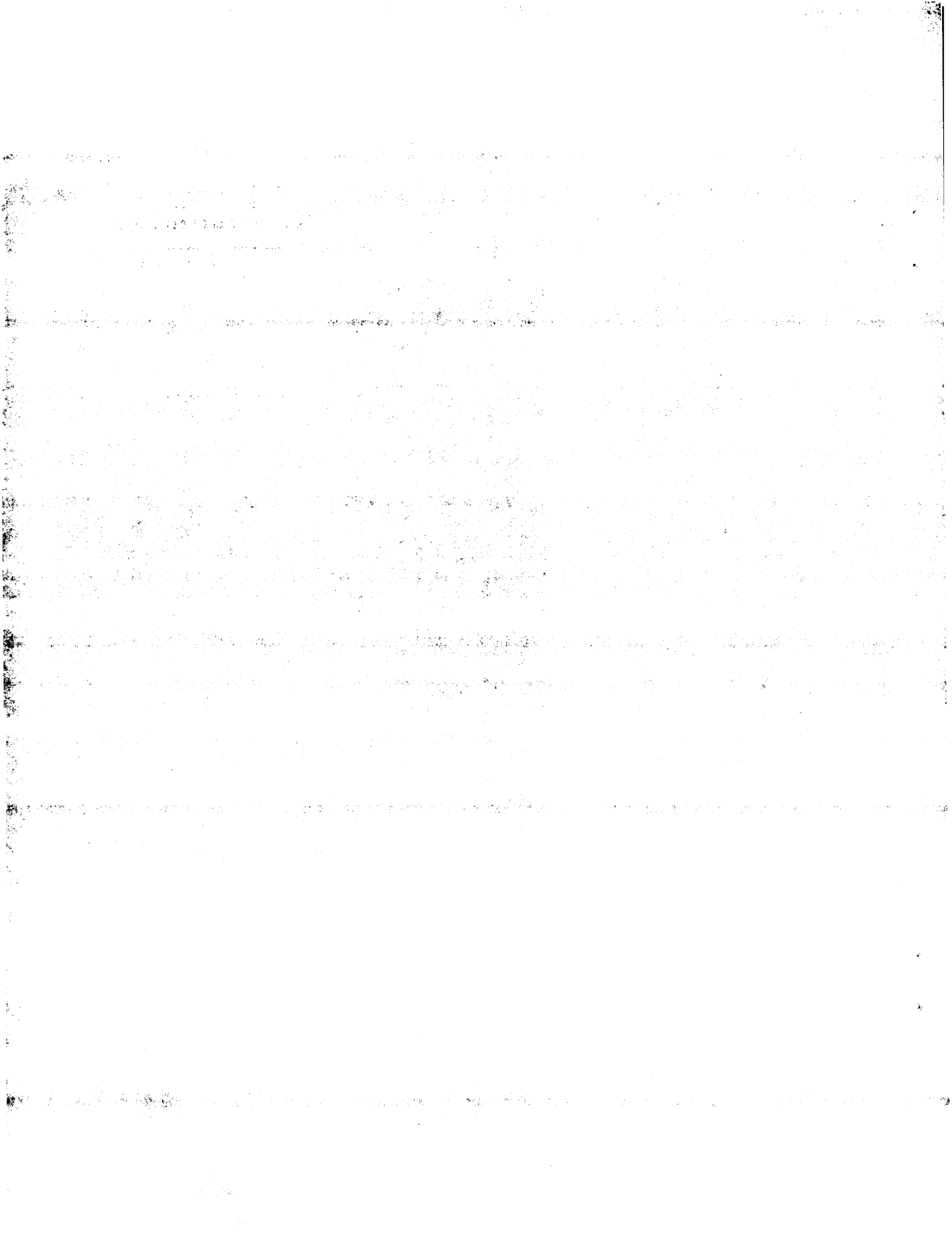
# 第9図





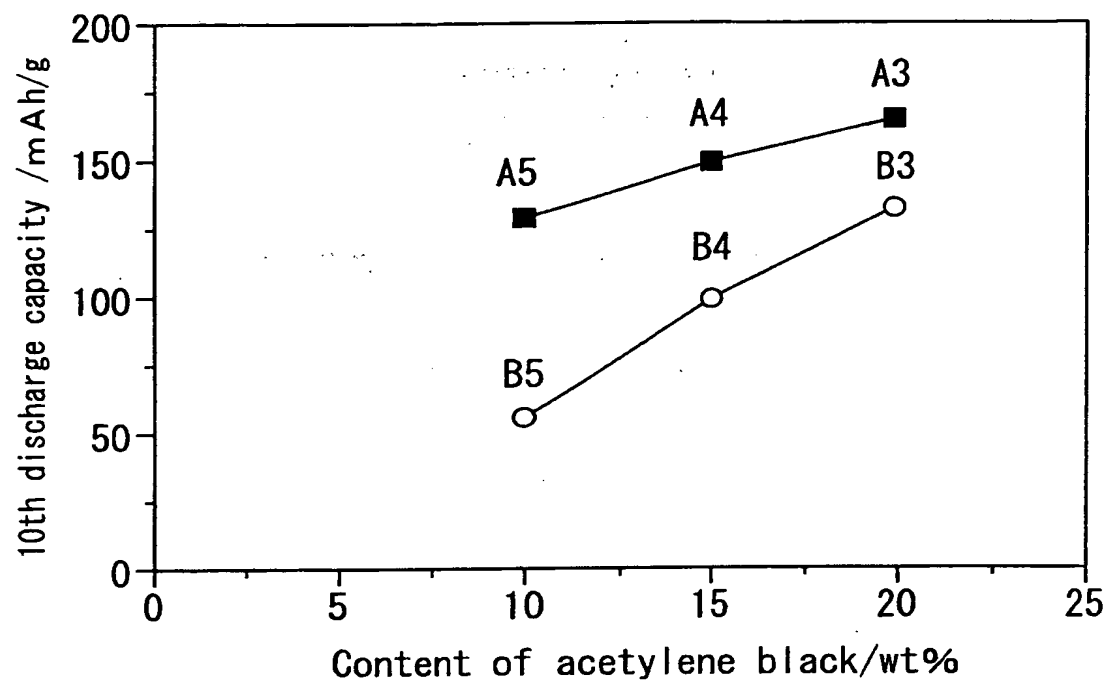
## 第 10 図

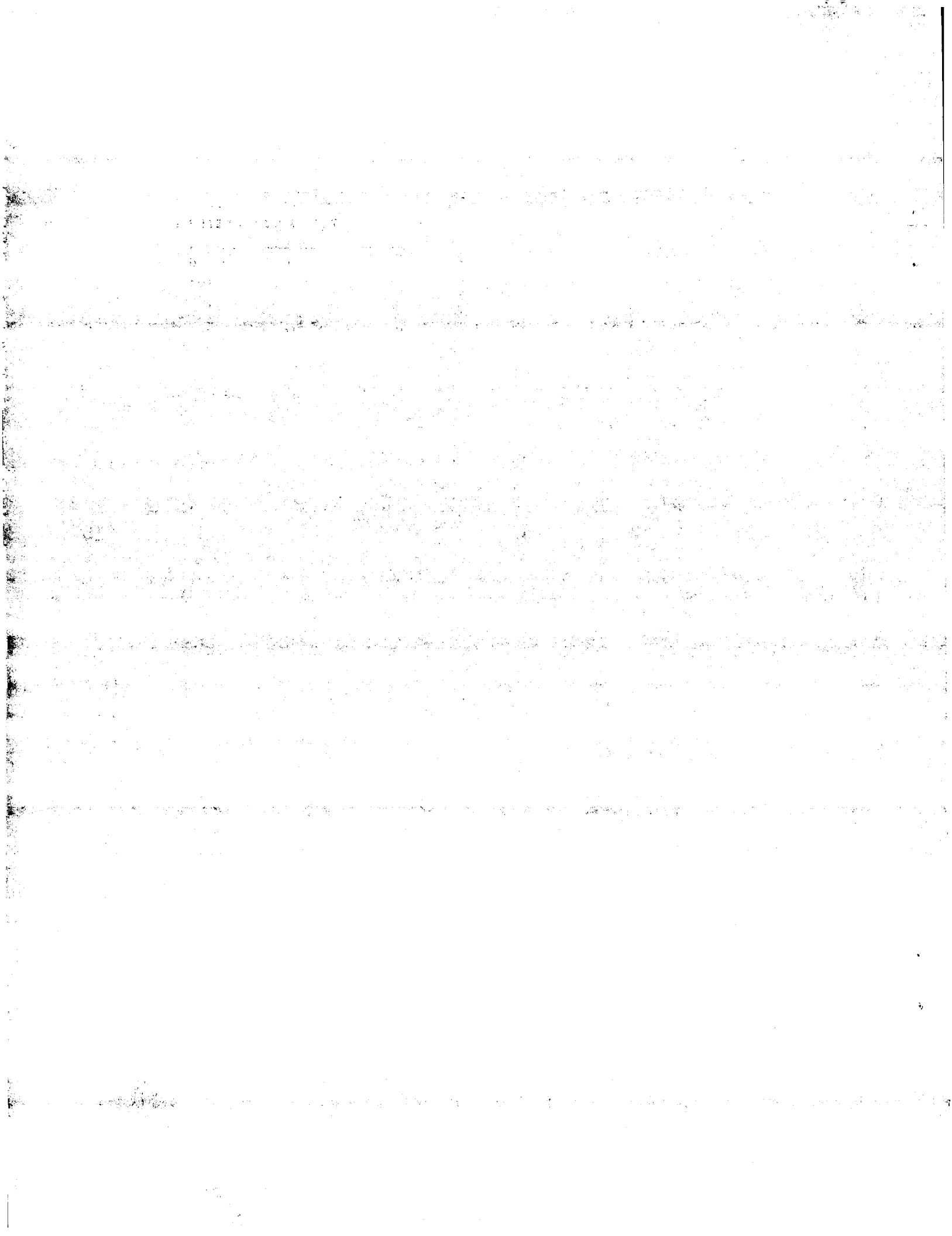




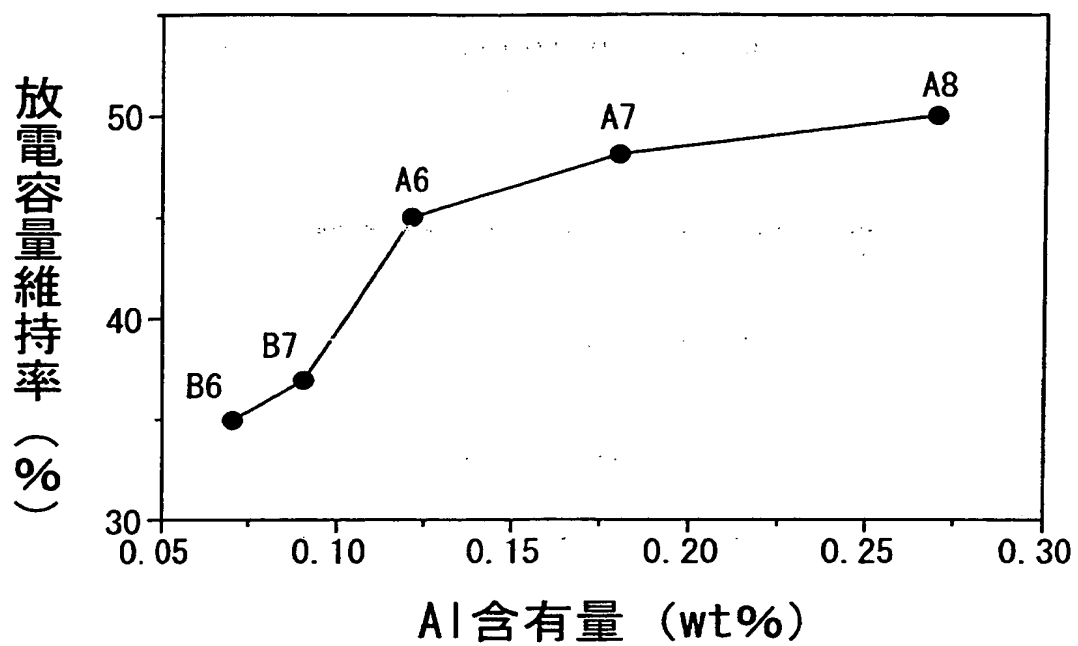


## 第 11 図

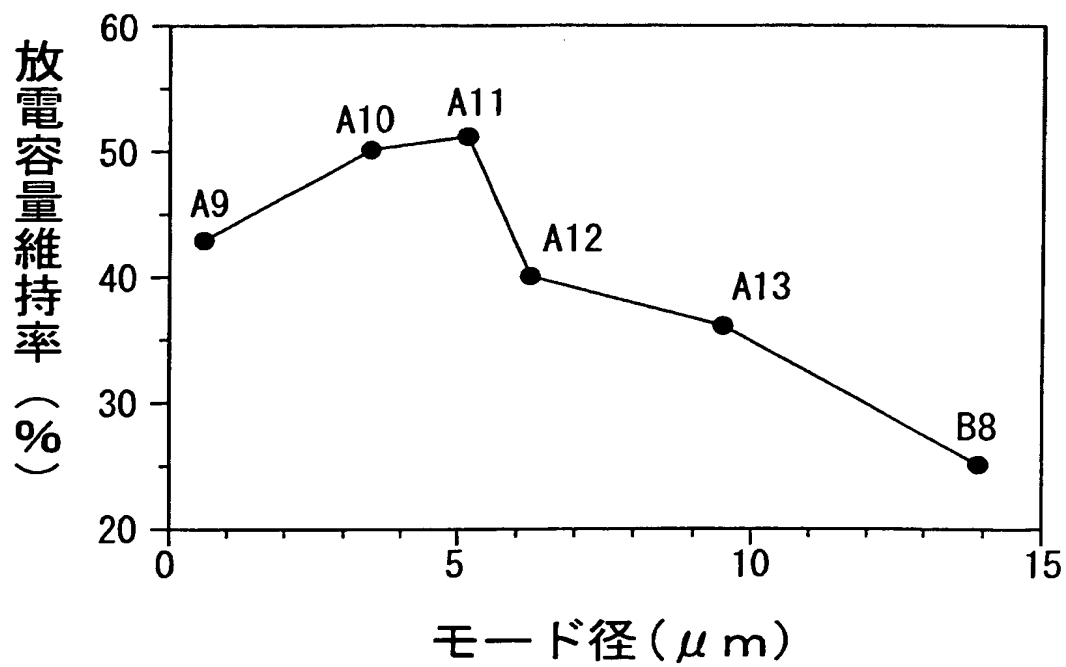




第 12 図



第 13 図





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03223

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/48, 4/02, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/36-4/62, 10/36-10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-233215, A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 02 September, 1998 (02.09.98) (Family: none)	1-9
A	JP, 10-233212, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 02 September, 1998 (02.09.98) (Family: none)	1-9
A	EP, 837037, A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 April, 1998 (22.04.98), & JP, 10-120421, A	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 June, 2001 (25.06.01)

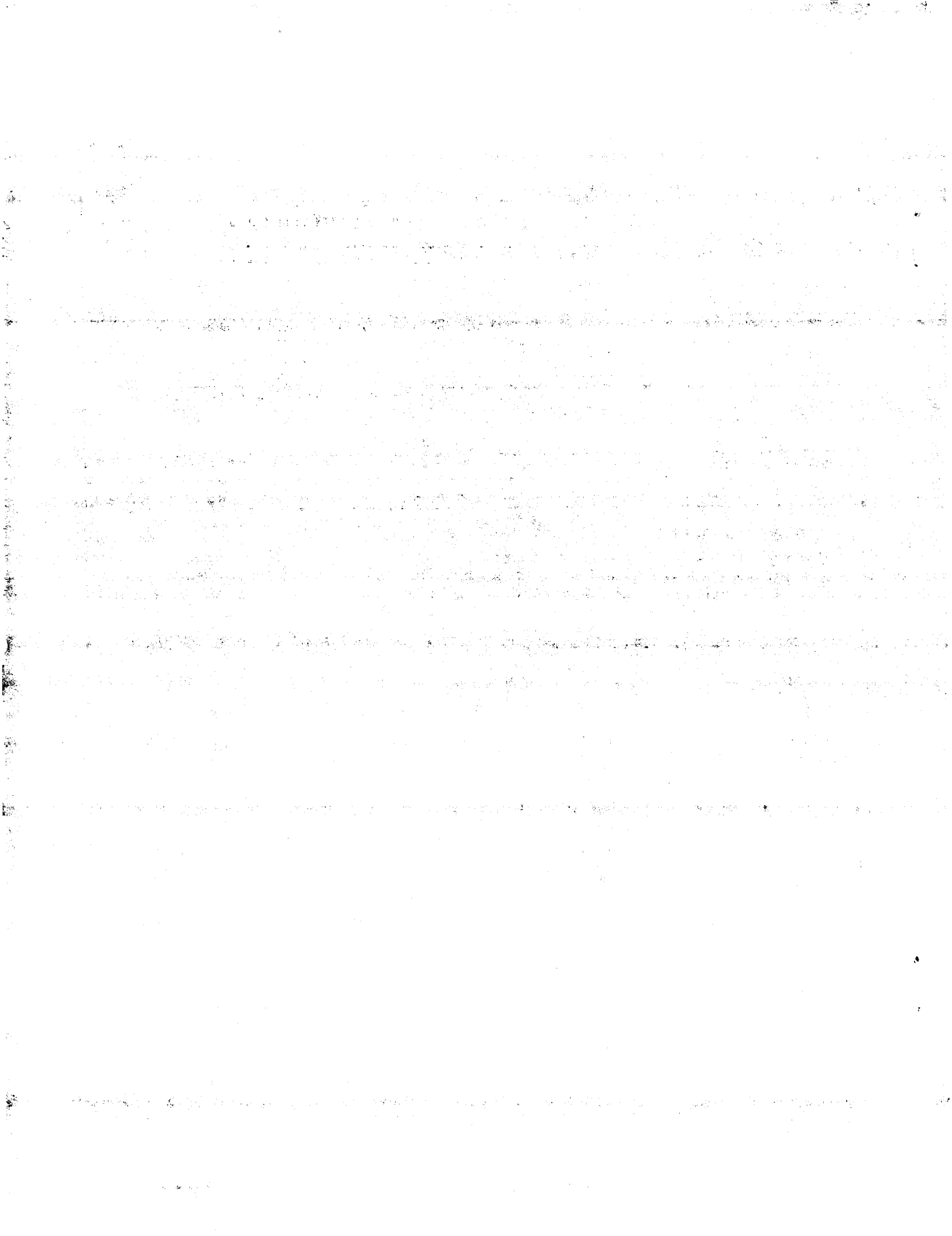
Date of mailing of the international search report  
03 July, 2001 (03.07.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/48, 4/02, 10/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/36-4/62, 10/36-10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-233215, A (日本電池株式会社), 2.9月.1998 (02.09.98) (ファミリーなし)	1-9
A	JP, 10-233212, A (株式会社豊田中央研究所), 2.9月.1998 (02.09.98) (ファミリーなし)	1-9
A	EP, 837037, A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd), 22.4月.1998 (22.04.98) & JP, 10-120421, A	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.06.01

国際調査報告の発送日

03.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博



4X

9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

